

مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 47 . العدد ٢

1443 هـ - 2025 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة حمص

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. وليد حمادة	رئيس التحرير
أ. د. درغام سلوم	رئيس التحرير

د. محمد فراس رمضان	عضو هيئة التحرير
د. مضر سعود	عضو هيئة التحرير
د. ممدوح عبارة	عضو هيئة التحرير
د. موفق تلاوي	عضو هيئة التحرير
د. طلال رزوق	عضو هيئة التحرير
د. أحمد الجاعور	عضو هيئة التحرير
د. الياس خلف	عضو هيئة التحرير
د. روعة الفقس	عضو هيئة التحرير
د. محمد الجاسم	عضو هيئة التحرير
د. خليل الحسن	عضو هيئة التحرير
د. هيثم حسن	عضو هيئة التحرير
د. أحمد حاج موسى	عضو هيئة التحرير

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها
الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

سورية . حمص . جامعة حمص . الإدارة المركزية . ص . ب (٧٧)

. هاتف / فاكس : ٢١٣٨٠٧١ ٣١ ٩٦٣ ++

. موقع الإنترنت : www.homs-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- ٢ نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + word / CD
من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة
على النشر في المجلة.
- اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده
حسب الحال.
- اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله
حتى تاريخه.
- اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس
عمله.
- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية
والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
١- مقدمة
٢- هدف البحث
٣- مواد وطرق البحث
٤- النتائج ومناقشتها .
٥- الاستنتاجات والتوصيات .

- ٦- المراجع.
- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
١. مقدمة.
 ٢. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
 ٣. أهداف البحث و أسئلته.
 ٤. فرضيات البحث و حدوده.
 ٥. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
 ٦. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
 ٧. منهج البحث و إجراءاته.
 ٨. عرض البحث و المناقشة والتحليل
 ٩. نتائج البحث.
 ١٠. مقترحات البحث إن وجدت.
 ١١. قائمة المصادر والمراجع.
- ٧- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
- أ- قياس الورق ٢٥×١٧,٥ B5.
- ب- هوامش الصفحة: أعلى ٢,٥٤ - أسفل ٢,٥٤ - يمين ٢,٥ - يسار ٢,٥ سم
- ت- رأس الصفحة ١,٦ / تذييل الصفحة ١,٨
- ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس ٢٠
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس ١٣ عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic
- قياس ١٣ عريض.
- ج. يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى ١٢سم.
- ٨- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- ٩- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

١٠ - الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة
١١ - تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [١] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة . مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

١. دفع رسم نشر (٥٠٠٠٠) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
٢. دفع رسم نشر (٢٠٠٠٠) ل.س مئة ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
٣. دفع رسم نشر (٢٠٠) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
٤. دفع مبلغ (١٥٠٠٠) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
٣٠-١١	د. ربي خيجه	دراسة وتحليل خوارزميات التفرع في التعرف على الوجوه
٥٠-٣١	رشا العجي د. ديب باكير د. شعيب الاحمد	دراسة تأثير إضافة كليندامايسين وحمض الخل في سلوك الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلووكساسين
٧٠-٥١	روان عميش د. رشدي مدور د. محمد كيشي	تعديل بنية الكيتوزان بأيترته باستخدام المنتول ودراسة بعض خصائصه
٩٢-٧١	غيث صالح د. منتخب الحسن	مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل التنسوري الناطق

١١٨-٩٣	كيندا العيسى د. زكريا زكريا	تحسين خوارزمية التجميع الـ DBSCAN بالاعتماد على الـ MinPts والـ Eps
١٣٦-١١٩	محمد الحسين د. صبا ناصيف د. رشا العباس	اصطناع بولي اتيلين - بيريدين - ٤،٣ - ثنائي كربوكسيلت انطلاقا من ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

دراسة وتحليل خوارزميات التفرع في التعرف على الوجوه

الدكتورة: ربي خيجه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية

الملخص:

اتجهت التقنيات الحديثة في الوقت الحالي إلى رفع أداء النظم الحاسوبية والمهام التي تقوم بها، كما تسببت زيادة استخدامات الشبكات ومواقع التواصل ومخدمات تزويد المكتبات والمواقع الحكومية إلى زيادة كم البيانات التي تتواجد على المواقع البعيدة إلى زيادة حالات الضغط على تلك المواقع مما يسبب المزيد من التأخير الزمني للوصول إلى البيانات المطلوبة.

اتجهت العديد من الدراسات إلى استخدام تقنيات الذكاء الصناعي والشبكات العصبية بهدف تصنيف البيانات على المخدمات حسب النوع أو المحتوى بهدف تسريع عمليات التتقيب على البيانات وزيادة الدقة في عمليات البحث، ومن ثم اتجهت الدراسات إلى اعتماد واستخدام نظم البرمجة التفرعية التي تهدف إلى توزيع عمل البيانات على معالجات أو بطاقات إظهار مختلفة.

أثبتت الشبكات العصبية قدرتها على حل العديد من القضايا، ومع ازدياد حجم القضايا باتت تحتاج إلى شبكات ذات حجم أكبر وتتطلب عمليات معالجة أكبر بالإضافة إلى زمن تدريب أطول، وبالتالي أصبحت البرمجة التفرعية واستخدامها من أجل عمليات التعلم مهمة رئيسية للحصول على تطبيقات فعالة. إلا أن اعتمادها الرئيسي على سمات خوارزميات التعلم والبنى الصلبة المتاحة بجوارها تطلب استخدام تقنيات مثل شبكات RNN(Recurrent Neural Networks) اعتماداً على التوازي في عمليات التعلم، تم الاعتماد على تقنيتين رئيسيتين وهما قطاعات المعالجة Computing Clusters اعتماداً على مكتبات MPI, OpenMP والأخرى على Graphics processing باستخدام مكتبات CUDA حيث حقق كلا النموذجين الأداء المطلوب من الخوارزميات التفرعية.

كلمات مفتاحية: شبكات RNN، معايير الأداء، البرمجة التفرعية.

Study and Analysis of Branch Prediction Algorithms in Face Recognition

Abstract:

Modern technologies have recently shifted towards enhancing the performance of computing systems and the tasks they carry out. This is primarily due to the increasing use of networks, social media, and government websites, leading to a surge in data volume. As a result, the load on these websites has increased, causing delays in data access, which in turn necessitates the development of new approaches to manage this growing demand.

Several studies have focused on utilizing artificial intelligence techniques and deep neural networks to classify data across different content types, aiming to accelerate processing and improve accuracy in data search operations. These studies have also examined the development of branch prediction systems, which aim to distribute tasks across different data streams more efficiently.

Deep neural networks have proven effective in solving various problems. As the size and complexity of data grow, larger networks are required, which in turn demand more processing time and memory. Consequently, branch prediction systems have become a crucial tool to optimize processing, and machine learning algorithms have become key to achieving high-performance applications. However, these systems often require the use of techniques such as Recurrent Neural Networks (RNN), which specialize in sequential data prediction, and rely on advanced techniques for processing, such as MPI and OpenMP.

The research also discusses how computing clusters and Graphics Processing Units (GPUs), particularly CUDA technology, can be used to enhance the performance of these branch prediction algorithms.

Keywords: RNN Networks, Performance Metrics, Branch Prediction Algorithms.

١. مقدمة:

اتجهت صناعة الحواسيب التجارية في الفترة الأخيرة إلى المعالجة التفرعية والموزعة. وقد سببت محدوديات صناعة أنصاف النواقل إلى المزيد من المحدوديات في تطور تلك الصناعة، مع التطور الحاصل في تطوير انصاف النواقل وبنيتها وحجمها ضمن الشبكات المختلفة تم الوصول إلى المزيد من القدرات والأداء بالإضافة على تطوير ملحوظ في أداء الخوارزميات مع التوفير الإضافي للوقت والمال.

في الوقت الحالي، تعتبر القطاعات clusters المؤلف من الحواسيب المتباعدة بنية تقليدية منتشرة بقوة للاستخدام في عمليات البرمجة التفرعية حيث تنتم العمليات المختلفة على عقد حوسبة ضمن القطاع وتتصل مع بعضها البعض من خلال الرسائل. تعتبر واجهات تمرير الرسائل (MPI) message passing interface الاستخدام المعياري المتنقل لهذه القيمة حيث تؤمن عدة بنى تجريدية والتي تبسط من استخدام الحواسيب التفرعية مع الذاكرة الموزعة [1].

في الوقت الحالي، أدى تطوير وحدات معالجة بطاقات الإظهار (GPUs) graphics processing units إلى رفع أداء نظم البرمجة التفرعية والتي يمكن ان تطبق في معظم نماذج بطاقات الإظهار [2]، يوجد العديد من التقنيات التي يمكن اعتمادها في هذا المجال ولعل أشهرها المرفقات المقدمة من شركة Nvidia والمعروفة باسم compute unified device architecture (CUDA) حيث تتضمن تطويرات برمجية باستخدام C/C++ ومكتبات للتوابع وميكانيكية صلبة مجردة والتي تقوم بإخفاء وحدات بطاقات الإظهار GPU عن المستخدمين [3].

تحصل بذلك الخوارزميات المختلفة والتي تعتمد على البرمجة التفرعية على العديد من المزايا بالاعتماد على تلك البنى التفرعية وذلك بسبب الخصائص التي تتميز بها تلك الشبكات التفرعية [4][5][6].

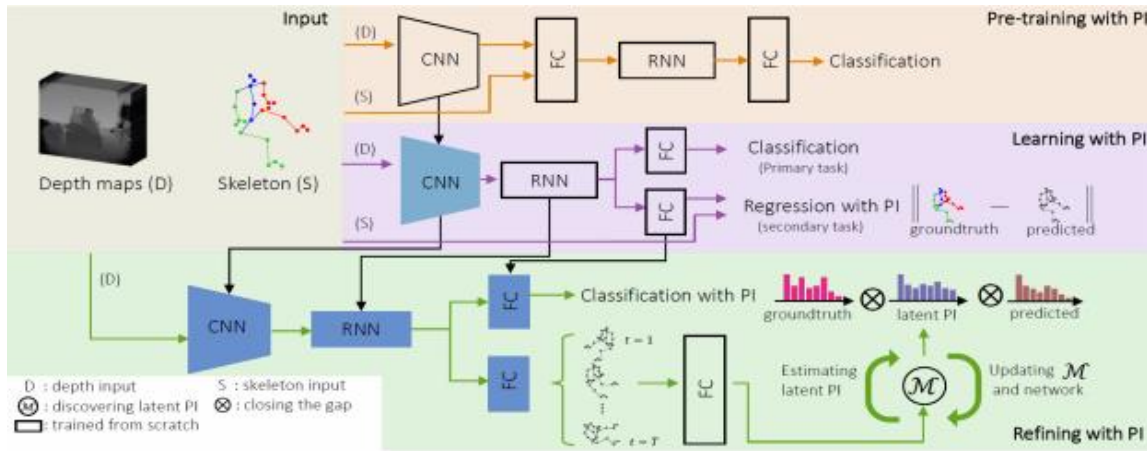
يعتبر تدريب الشبكات العصبية عملية بالغة التعقيد والصعوبة بالإضافة لحاجتها إلى الزمن وخصوصاً في الحالات التي تكون فيها الشبكات العصبية كبيرة الحجم أو تحتاج إلى بيانات تدريب كبيرة كدخل خرج. تمتلك كل شبكة عصبية خصائصها التي تتفرد بها عن الشبكات الأخرى. كما ان الشبكات العصبية، حتى في حالة التشابه، وفي حال امتلاكها محددات مختلفة ومجموعات تدريب مختلفة قد تتمتع بسلوك مختلف أيضاً ضمن نفس الكيان الصلب التفرعي. وبالتالي فإن الحصول على حلول وخصائص عامة يعتبر مستحيلاً لكي يكون هنالك خصائص أداء ذات معايير ثابتة.

قدم Jiang Wang, Yi Yang, Junhua Mao, Zhiheng Huang, Chang Huang, Wei Xu دراسة تهدف إلى من أجل عنونة المحتوى الخاص بالصور الرقمية باستخدام الشبكات العصبية CNN-RNN وقد بينت هذه الدراسة ان أداء الشبكة يختلف من ناحية دقة الخرج وفقاً لنوع المصنفات المستخدمة وتوابع التعتيب المعتمدة حيث استخدم الباحثون توابع Soft Max و Knn و WARP، كما وضح الباحثون ارتفاع دقة النظام الكلية مع ازدياد حجم الصور في قاعدة البيانات [7]. اعتمدت التقنيات

الآخري من أجل عنونة الصور باستخدام الشبكات العصبية على [8] support vector machines و neural networks [9] حيث تتم العمليات على البكسلات اللونية بصورة رئيسية. في دراسات أخرى تم إدخال عدد من البكسلات المجاورة على عمليات التحليل بهدف رفع الدقة وزيادة النعومة المكانية اخرى التصنيف الناتجة [10]. تم أيضاً اعتماد سمات التصميم اليدوية [11].

قام [12] Chen et al. بتصميم شبكة RNN والتي تعتمد على مرشح التحويل المكاني [13] وهو مرشح يقوم بزيادة حدة الحواف في خرائط التصنيف الناتجة

وضح كل من Pichao Wang, Wanqing Lia, Philip Ogunbonaa, Jun Wang, Sergio Escalera دراسة تعتمد على استخدام الشبكات من نمط RNN بهدف التنبؤ بحركة الانسان اعتماداً على تسلسل من الصور ضمن الفيديو واستخدام البرمجة التفرعية، اعتمدت هذه الخوارزمية على بيانات من نمط RGB-D والتي تعتبر أكثر فعالية وأقل كلفة في هذه المهام وهي صور لونية تعطي قدرة على التنبؤ بالعمق، حيث تم اعتماد شبكة نموذجية بالشكل (١) الموضح:

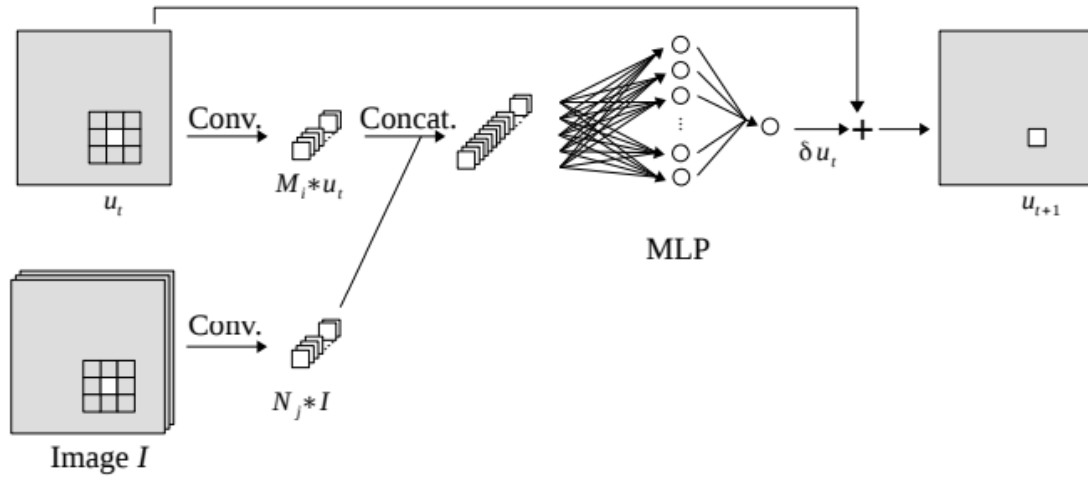


الشكل (١) بنية شبكة RNN المستخدمة في تصنيف الصور من نمط RGB-D

اوضحت النتائج قدرة النظام على التنبؤ بالحركة بدقة ما بين 60-80 بالمئة وهو مايسمح بتطبيقه في العديد من التطبيقات في الحياة العملية.[8]

استخدم Emmanuel Maggiori, Guillaume Charpiat, Yuliya Tarabalka, Pierre Alliez الشبكات من نمط RNN من أجل تصحيح صور الاقمار الصناعية وتصحيحها، ونحتاج إلى قيادة وتحكم بعدد قليل من البارامترات على كجزء من محددات الشبكة.

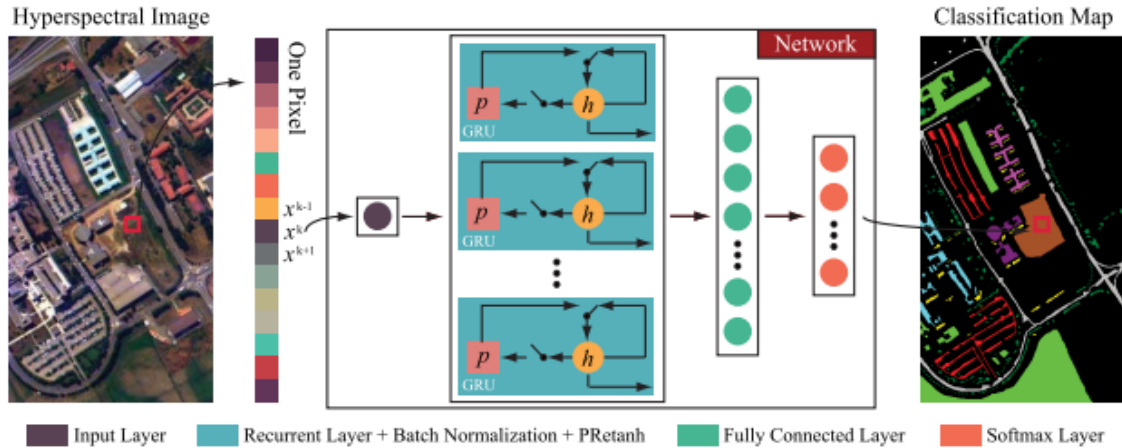
يوضح الشكل (٢) التالي المخطط العملي المعتمد من قبل الخوارزمية:



الشكل (٢) بنية شبكة RNN بهدف تحسين صور الأقمار الصناعية

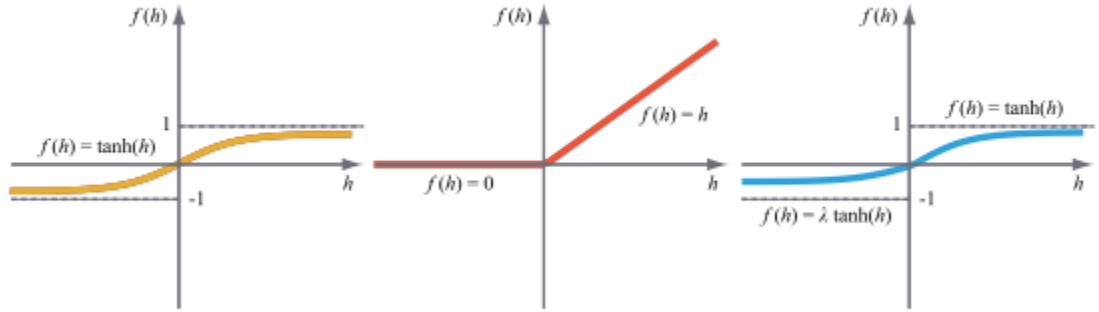
يتم استخلاص السمات من كلا الصورتين، الدخلى I والخريطة الحرارية $heat\ map$ التابعة للتكرار السابق ومن ثم يتم دمجها وإدخالها إلى MLP والتي تقوم بحساب تعديل الوزن حيث يتم تعديل صورة الخريطة الحرارية بالقيم الجديدة. أوضحت النتائج ارتفاعاً ملحوظاً بدقة التصنيف مقارنة مع الخوارزميات الأخرى، كما أن رفع الدقة يزداد باستخدام عمل مشترك بين شبكات CNN, RNN.

قدم Xiao Xiang Zhu, Lichao Mou, Pedram Ghamisi دراسة تعتمد على الشبكات من نمط RNN من أجل كشف تغيرات التضاريس الأرضية، تم توزيع المهام على مجموعة من وحدات Graphics كما في الشكل (٣) التالي:



الشكل (٣) بنية شبكة RNN والمجزئة إلى وحدات غرافية GRU بهدف التعرف وتصنيف المواقع

تم الاعتماد على توابع تفعيل مختلفة وملاحظة الفارق بالاداء عند استخدام توابع التفعيل تلك، تعتبر توابع $\tanh, \text{ReLU}$, PReLU الأكثر استخداماً واعتمادية في شبكات RNN.



الشكل (٤) توابع التفعيل المعتمدة في شبكات RNN

أوضحت النتائج ارتفاع نسبة الخطأ عند استخدام تابع Relu مقارنة مع التوابع الأخرى.

٢. أهمية البحث وأهدافه:

تتنوع النماذج التي تستخدم فيها الشبكات العصبية ويعطي هذا الاختلاف العديد من الفوارق بالأداء، ولعل أهم معايير الأداء التي تؤخذ بعين الاعتبار هي معايير الدقة وسرعة التنفيذ. تتراوح الشبكات العصبية المستخدمة في مجال تصنيف وتمييز الصور الرقمية من الشبكات ذات التمرير الأمامي أو ما يعرف بشبكات البرسبترون مروراً بالشبكات التكرارية RNN والشبكات الالتفافية CNN.

تهدف الدراسة إلى تسريع أداء الشبكات التكرارية RNN والشبكات الالتفافية CNN في تصنيف الوجوه في الصور الرقمية بغية بناء نظام آمن للتعرف على المطلوبين وتقييم أداء هذا النظام من جهة معايير الدقة والسرعة وذلك لانتقاء الخوارزمية القابلة للاستخدام في مجال البرمجة التفرعية واستخدام المصادر الحاسوبية المختلفة الخاصة على أقصى مجال لتحقيق الدقة المناسبة في زمن مثالي.

تختلف الطرق التي يتم فيها إجراء عمليات البرمجة التفرعية في نظم المراقبة والتعرف والهدف الرئيسي هو التعرف على العناصر الموجودة في الصورة، يعتمد العمل على تقنيتين رئيسيتين وهما تعدد الخيوط Multi threading وتعدد العمليات multiprocessing.

يهدف البحث إلى دمج تقنيات البرمجة التفرعية مع خوارزميات الشبكات العصبية للحصول على نظام مسرّع من أجل التعرف على الأشخاص ضمن الفيديو، سيتم قراءة الفيديو على شكل threading في حين سيتم تشغيل الشبكات العصبية بصورة تفرعية للوصول إلى الاداء الامثل للنظام.

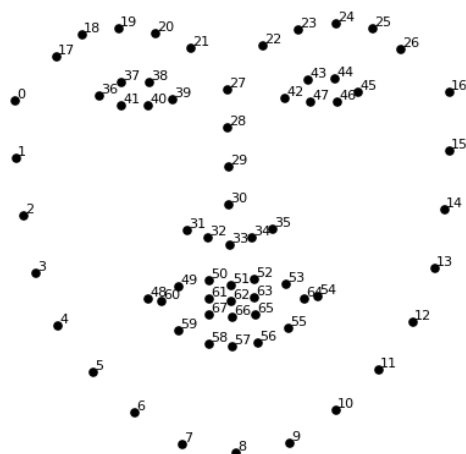
٣. طرائق البحث ومواده:

يصف هذا البحث المنهجية المعتمدة لزيادة سرعة أداء نظام أمني للتعرف على وجوه المطلوبين باستخدام الشبكات العصبية والبرمجة تفرعية بنماذجها المختلفة لاختيار الخوارزمية الأفضل التي تحقق السرعة الأعلى ضمن مجموعة الموارد المتاحة.

٤. حالة الدراسة:

الحالة المدروسة Case Study: التعرف على الوجوه:

يعتمد بشكل عام في مجال التعرف على الوجوه على تقنيات كشف الوجوه والتعرف على الوجوه، تعمل هذه الخوارزمية على إيجاد ٦٨ نقطة مهمة في الوجه، تسمى هذه النقاط بالنقاط الفاصلة Landmarks وتتواجد أعلى الدقن - الحافة الخارجية للعين - الحافة الداخلية للعين - الحاجب - حول الفم - حول الأنف . يتم إيجاد هذه النقاط من خلال تدريب خوارزمية تعلم آلة. بعد تحديد سمات الوجه وتخزينها ضمن قاعدة بيانات بحيث تتبع كل مجموعة من السمات لشخص محدد يتم في المرحلة التالية تمرير تلك البيانات إلى الشبكة العصبية والقيام بعملية التدريب وربط كل مجموعة من السمات مع شخص محدد.



بعد ذلك يتم إجراء الاختبار للبيانات من خلال صور جديدة يتم إدخالها للشبكة وملاحظة الدقة في التعرف على الوجه بالإضافة إلى سرعة التعرف الناتجة عن النظام المصمم. يتم ذلك من خلال بناء وتدريب شبكة الطّي العصبونية على الكثير من صور الوجوه مهمتها استخراج شعاع مكون من ١٢٨ بُعد لكل وجه ويسمى بشعاع التضمين Embedding، الفائدة منه اختزال الصورة ببياناتها الكبيرة إلى بعض الأرقام القليلة بالتالي بدلاً من مقارنة الصورة بشكل كامل مع الصور الموجودة في قاعدة البيانات، يتم مقارنة شعاع التضمين لصورة الوجه المدخلة مع أشعة التضمين الخاصة بكل صورة من صور الوجوه الموجودة في قاعدة البيانات.

يتم معرفة اسم الشخص من خلال تدريب مصنف آلة متجه الدعم Support Vector Machine مهمته التعرف على الشخص من خلال إيجاد شعاع التضمين الأقرب للصورة المدخلة من بين أشعة التضمين الخاصة بصور الوجوه الموجودة في قاعدة البيانات، تحدث هذه العملية بسرعة كبيرة بأقل من ١ ثانية.

٤,١ . مكتبة TensorFlow:

طورت شركة غوغل في ٢٠١٥، Tensorflow وهو مكتبة مفتوحة المصدر اعتمد في البداية الباحثون كلغة برمجة لبناء العديد من النماذج model والتي كانت مبنية بالأساس على خوارزميات التعلم الآلي . يستخدم حالياً في العديد من الأبحاث ومختلف المجالات كالعلوم الاجتماعية والطب والهندسة والاقتصاد، كذلك يستخدم في مختلف أنواع مهام الفهم الإدراكي واللغوي كالاعتراف على الكلام والنص والصور والوجوه ، أيضاً عمليات التصنيف والتمييز .

يجعل Tensorflow من الأسهل على المطورين تصميم وبناء وتدريب نماذج التعلم العميق. هناك العديد من الأطر الأخرى المتاحة للمطورين ، ولكن Tensor Flow هي أكثر إطار استخداماً على نطاق واسع فيما بينها ، وقد تم اعتماده من قبل العديد من العملاقة مثل Airbus و Twitter و IBM وغيرها - ويرجع ذلك أساساً إلى هيكل النظام المرنة للغاية.

إن الفائدة الأكبر التي توفرها TensorFlow لتنمية تعلم الآلة هي التجريد. وبدلاً من التعامل مع التفاصيل الدقيقة لتنفيذ الخوارزميات ، أو اكتشاف الطرق المناسبة لمخرجات دالة واحدة إلى مدخلات أخرى ، يمكن للمطور التركيز على المنطق العام للتطبيق.

يوفر TensorFlow وسائل راحة إضافية للمطورين الذين يحتاجون إلى التصحيح واكتساب الاستبطان في تطبيقات يتيح لنا TensorFlow وضع التنفيذ المتدرج لتقييم كل عملية رسم بياني وتعديلها بشكل منفصل وشفاف ، بدلاً من إنشاء الرسم البياني بأكمله ككائن معتم واحد وتقييمه دفعة واحدة. يتيح لنا مجموعة التصور في TensorBoard إمكانية فحص وطريقة عرض الرسوم البيانية من خلال لوحة تحكم تفاعلية تستند إلى الويب.

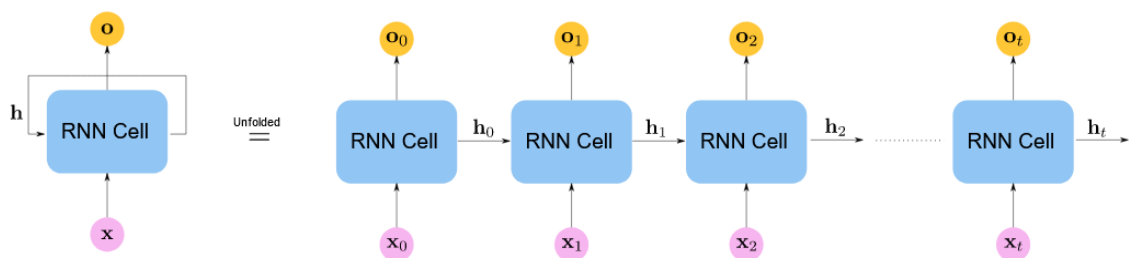
على الرغم من أن TensorFlow ليس مشروعاً رسمياً من نوع Apache ، إلا أنه كان مفتوح المصدر منذ بضع سنوات من قبل مطور البرامج Google LLC والذي يستمر في تحقيق استثمارات عميقة في إطار العمل.

٤,٢ . الشبكات العصبية الملتفة Recurrent Neural Networks:

تعتبر شبكات RNN إحدى أهم شبكات التعلم العميق من أجل معالجة البيانات ذات النمط التتابعي، اعتبر هذا النمط من الشبكات الأفضل في معالجة البيانات التتابعية ضمن فترة من الزمن حيث يحتاج النموذج العميق ذو التغذية الأمامية لمجموعة من

البارامترات لكل معامل في التتابع. بالإضافة إلى ذلك، قد لا يكون من الممكن التعميم لتحقيق التتابع على طول المتحولات المدروسة.

تقوم هذه الشبكات بتطبيق الوزن نفسه على جميع المعاملات في التتابع كما تقوم بتقليل عدد المعاملات وتسمح للنموذج بالتعميم على كامل طول المتحولات ضمن التتابع. تسمح RNN بتعميم النموذج إلى بنى المعطيات أكثر من البيانات التتابعية كما في البيانات المكانية أو الجغرافية.



الشكل (٥) الشبكات من نمط Long Short-Term Memory Recurrent Neural Networks (LSTM-RNN)

وتعتبر الشبكات من نمط Long Short-Term Memory Recurrent Neural Networks (LSTM-RNN) إحدى أقوى أدوات التصنيف الديناميكية المعتمدة، يركز نموذج تعلم الآلة على تطوير الخوارزميات التي تسمح بتطوير الأداء بشكل ذاتي ديناميكي اعتماداً على التدريب. أي كلما زادت عمليات التدريب للخوارزمية سيكون أداء هذه الخوارزمية أكثر فعالية، تتم تلك العملية من خلال خلق تابع تصنيف من بيانات التدريب المتاحة. يتم بعد ذلك قياس الأداء للمصنف المصمم عن طريق تطبيق البيانات غير الملاحظة ومطابقة الخرج.

تم استنباط الشبكات العصبية الصناعية (Artificial Neural Networks (ANN من نظم التعلم البيولوجية والتي تتمثل بشبكة معقدة من العصبونات، تعتبر العصبونات الوحدات الأبسط في الشبكة والتي تستقبل شعاعاً من قيم الدخل وتقوم بتهيئة قيمة خرج وحيدة. تعتبر الشبكة العصبية ذات التمرير الأمامي النموذج الأكثر انتشاراً حيث يتم ترتيب العصبونات على شكل طبقات وهي طبقة الدخل، طبقة الخرج، بالإضافة إلى طبقة خفية واحدة على الأقل.

تعتبر شبكات التمرير الأمامي محدودة الأداء فقط لعمليات التصنيف من النمط Static وبالتالي فهي تعاني من المحدودية على تأمين العنوان static mapping ما بين الدخل والخرج. من أجل نمذجة التنبؤ الزمني فإننا بحاجة إلى المصنفات الديناميكية.

من أجل تحويل نموذج التغذية الأمامية إلى نموذج ديناميكي فإننا بحاجة إلى إعادة تمرير الإشارات من العينات الزمنية السابقة timesteps من جديد إلى الشبكة، وتسمى هذه الشبكات مع وصلات من نمط recurrent بـ Recurrent Neural Network (RNN)، هذه الشبكات محدودة في البحث عن العينات الزمنية بالمجال السابق بما لا يتعدى عشر عينات زمنية فقط

والسبب في ذلك كون إشارة التغذية الخلفية تتعرض للتلاشي وهو ماتم الإشارة إليه بالنمط Long Short-term Memory Recurrent Neural Network(LSTM-RNN)

تستطيع الشبكات من هذا النمط بالتعلم حتى ١٠٠٠ عينة زمنية timesteps وذلك وفقاً لدرجة التعقيد الذي قد تحتويه الشبكة. تسمح هذه البنية التسلسلية للشبكات التكرارية بإضافة بعد جديد من التعقيد إلى عمليات البث الخلفي، تمتلك كل حلقة في شبكات RNN على زوجها الخاص من الدخل-خرج بينما تتشارك جميع الحلقات بنفس الأوزان وبالتالي يجب تحديد الفترة التي يجب أن تتعدل فيها الأوزان.

تم عنونة هذه المشكلة باسم (BPTT) back-propagation through time حيث يتم إجراء هذه العملية بعد عملية البث الامامي لتتابع من المداخل ويتم تحديث أوزان شبكة RNN كما يلي:

١- يتم بسط الشبكة كسلسلة من شبكات ANN حيث تمثل كل شبكة منها نسخة من شبكة RNN الاساسية، تتشارك هذه الشبكات بنفس الأوزان وتوابع التفعيل.

٢- تعمل BPTT بشكل خلفي عبر التسلسل المدروس ويتم حساب تدرج الضياع والخطأ عبر كل ANN في السلسلة.

٣- يتم إعادة بسط الشبكة للوضع الأصلي وتعديل الأوزان.

٤,٣. محدوديات شبكات RNN:

تكافح ذاكرة العمل working memory في الشبكات التكرارية التقليدية للحفاظ على اعتماديات الاصطلاحات بشكل أطول والسبب الاساسي لهذه المشكلة هي التلاشي المتدرج، ويمكن أن تسبب المشاكل عندما تتضمن تسلسلات الدخل المبكرة معلومات هامة. تعرف هذه المشكلة بشكل واسع في عمليات البث الخلفي والتدرج المتناقص ويمكن ملاحظتها عند تدريب شبكات RNN وشبكات التغذية الامامية ANN.

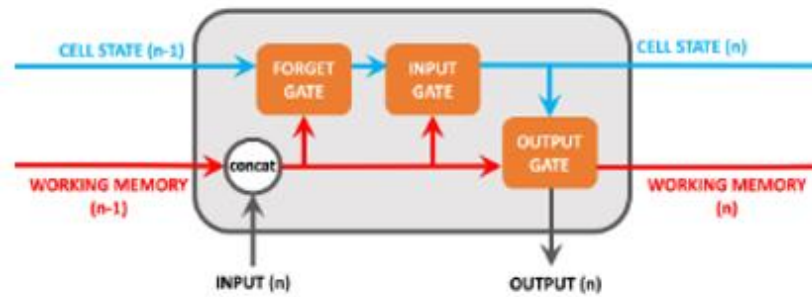
- تمثل العنصر الرئيسي الذي يسبب الاخطاء في شبكات ANN ، يسبب البث الخلفي عبر مجموعة من الطبقات المخفية مجموعة من الأخطاء التدرجية مما يسبب صعوبة في تقدير التدرج المتناقص وتحقيق القيم المثالية للأوزان.
- في شبكات RNN وعند القيام بعمليات البسط تتعرض BPTT عبر مجموعة من الخطوات الزمنية على نفس أثر الخطأ التدرجي مما يسبب نفس المشكلة السابقة من ناحية الأوزان والتدرج.

٤,٤. حل مشكلة تلاشي التدرج مع شبكات LSTM:

يوجد العديد من الشبكات التكرارية والتي تعمل من اجل حل مشكلة التلاشي حيث تعتبر طريقة Long Short Term Memory Networks (LSTMs) الأكثر استخداماً.

كما في شبكات RNN التقليدية تقوم LSTM بالدوران عبر تسلسل من البيانات لتحافظ على استمرار وتجميع ذاكرة العمل عبر مجموعة من الدورات كما تقوم بمشاركة الأوزان وتوابع التفعيل عبر الدورات باستخدام الأوزان التي تم تحقيقها من خلال BPTT.

تقوم LSTM بإضافة المزيد من العناصر كما هو موضح بالشكل (٦) التالي:



الشكل (٦) بنية العصبون في شبكات RNN

تعمل ذاكرة العمل في هذا المخطط بنفس فعالية الاداء وب نفس الطريقة كما هو في شبكات RNN التقليدية، تتضمن المعلومات الواردة إلى العقدة:

- ١- حالة الخلية cell state: من الدورة السابقة.
- ٢- ذاكرة العمل working memory: من الدورة السابقة كما في شبكات RNN التقليدية.
- ٣- قيمة الدخل Input Value: من الدورة الحالية كما في شبكات RNN التقليدية.

في حين تتضمن العناصر الحديثة:

- حالة الخلية cell state: وتمثل حجر الاساس في LSTM حيث تمثل مهمتها بالعمل كذاكرة ذات مدى بعيد long-term memory وتضمن استمرار المعلومات في حال الضرورة عبر كل الدورات في العقدة. كما يمكن تعديل عملها لحذف البيانات غير الضرورية أو الحفاظ على البيانات السياقية الضرورية. كما تضمن عدم ضياع البيانات من الدورات المبكرة عبر التسلسلات الطويلة.
- بوابة النسيان Forget Gate: ومهمتها الوحيدة تحديد البيانات التي يجب ان يتم حذفها من حالة الخلية. ويتم ذلك من خلال إجراء الحسابات على ذواكر العمل المتصلة وقيم الدخل ومن ثم تطبيق ذلك على حالة الخلية.
- بوابة الدخل Input gate: وهي تحدد أي المعلومات التي يجب إضافتها إلى حالة الخلية اعتماداً على ذواكر العمل المتصلة وقيم الدخل.

دراسة وتحليل خوارزميات التفرع في التعرف على الوجوه

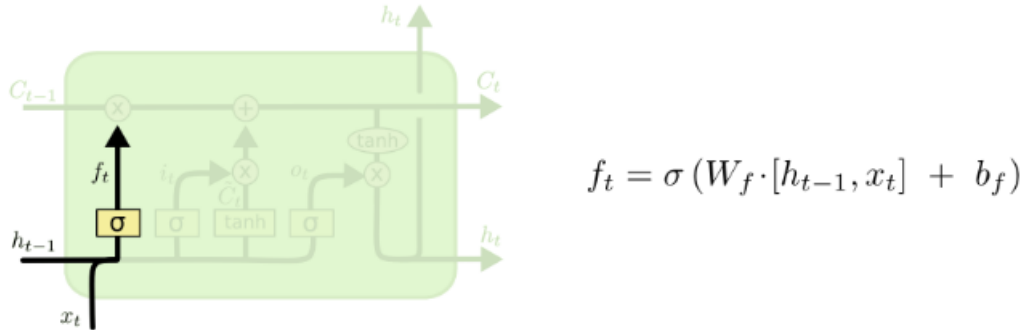
- بوابة الخرج output Gate: وهي تحدد أي ذاكرة عمل ستقوم العقدة بتمريرها للخرج اعتماداً على مجموعة من الحسابات على حالة الخلية الحالية وقيم ذاكرة العمل والدخل المتصلة.

يتضمن الخرج من هذه العقد:

- ١- حالة الخلية cell state: وهي تمثل long-term memory للتكرار الحالي.
- ٢- ذاكرة العمل Working Memory: للتكرار الحالي.
- ٣- قيمة الخرج output value: والذي سيستخدم للتنبؤ بالتكرارات وهو يعمل بنفس طريقة ذاكرة العمل.
- ٤,٥. كيفية عمل LSTM:

تمثل الخطوة الأولى في LSTM تحديد أي البيانات التي سنقوم بحذفها من حالة الخلية، يتم ذلك من خلال طبقة السيغمويد Sigmoid layer والتي تسمى بطبقة بوابة النسيان forget gate layer حيث تنظر إلى الخرج h_{t-1} والدخل x_t ونقوم بغخراج رقم قيمته بين الصفر والواحد لكل عدد ضمن حالة الخلية C_{t-1} تمثل القيمة ١ عبارة "احتفظ بهذه القيمة" في حين تمثل القيمة ٠ "تخلي عن هذه القيمة".

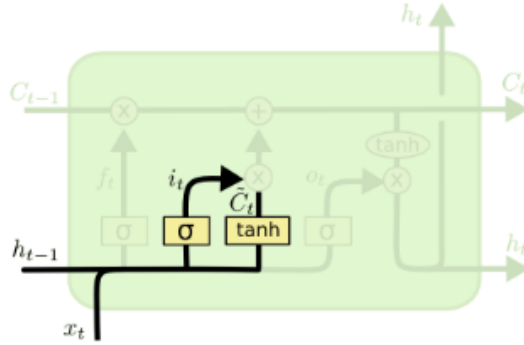
باعتبار نموذجنا من أجل التنبؤ بالبيكسل التالي اعتماداً على البيكسل السابق ضمن الصورة الرقمية، قد تتضمن حالة الخلية على سبيل المثال القيمة اللونية للبيكسل، عند الوصول إلى لون جديد يجب أن نقوم بحذف اللون السابق للوصول إلى حالة الارتباط اللوني ضمن مجال محدد من البيكسلات ضمن الصورة.



الشكل (٧) الخطوة الأولى في الشبكات التكرارية، تحديد البيانات المحذوفة

تمثل المرحلة التالية نمط البيانات التي سنقرر تخزينها في حالة الخلية. وتتضمن هذه العملية خطوتين. الأولى، تحدد طبقة سيغمويد تسمى طبقة بوابة الدخل أي قيمة سوف نقوم بتحديثها وفي المرحلة الثانية تقوم طبقة tanh بتوليد شعاع من القيم المرشحة $\tilde{C}_t$ والتي سيتم إضافتها إلى الحالة. في الخطوة التالية سوف يتم دمج كلا هاتين العمليتين لتوليد تحديث للحالة.

في حالتنا سنقوم بإضافة القيمة اللونية الجديدة لاستبدال القيمة اللونية القديمة.



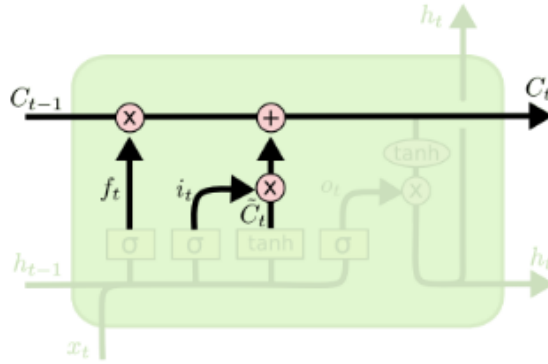
$$i_t = \sigma(W_i \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_i)$$

$$\tilde{C}_t = \tanh(W_C \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_C)$$

الشكل (٨) بناء مجموعة القيم المرشحة لعمليات الاستبدال

وهنا سيتم تحديث حالة الخلية السابقة C_{t-1} إلى الحالة الجديدة C_t وتتم هذه العملية عن طريق جداء الحالة القديمة بالتابع f_t حيث تم تحديد القيم المرغوب نسيانها مسبقاً ومن ثم يتم إضافة $i_t * \tilde{C}_t$ وهي قيم المرشحين الجديدة مضبوطة بمقدار الرغبة حول قرار تحديث كل قيمة حالة.

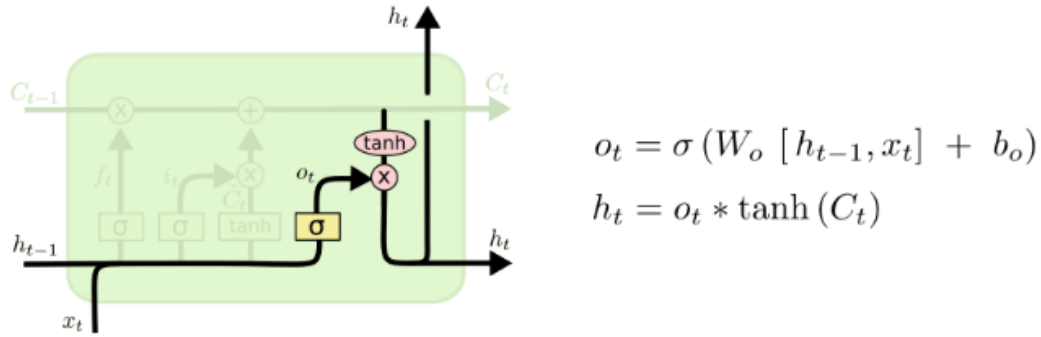
في حالتنا تم اتخاذ القرار بحذف المعلومات حول قيمة البيكسل السابق وإضافة البيانات الجديدة.



$$C_t = f_t * C_{t-1} + i_t * \tilde{C}_t$$

الشكل (٩) إجراء عملية الاستبدال

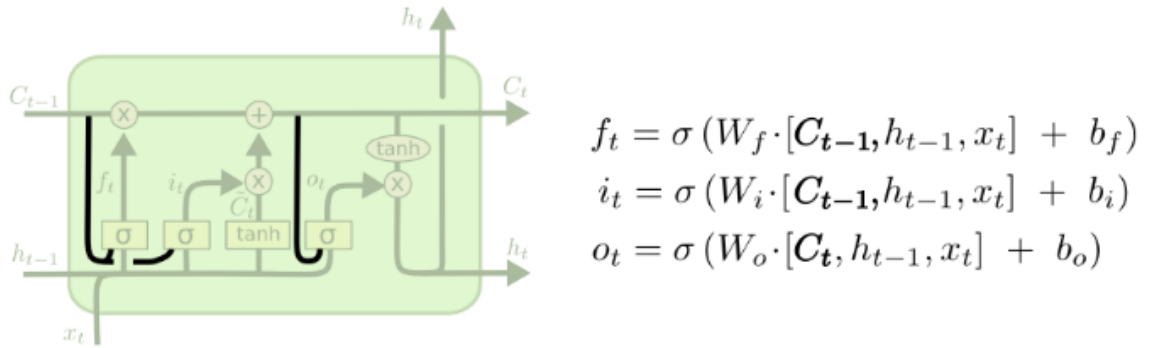
تمثل المرحلة التالية اتخاذ القرار بما سيتم تمريره للخروج وهو يعتمد على حالة الخلية، إلا أنه سيكون نسخة مرشحة، في البداية سنقوم بتشغيل طبقة السيغمويد والتي ستقرر أي الحالات من حالة الخلية سيتم اخراجها ومن ثم يتم تمرير الحالة إلى $\tanh$ (لدفع القيم لتكون بين ١ و -١) وضربها مع خرج بوابة السيغمويد وبالتالي يتم فقط تمرير القيم التي نحتاجها. الهدف من هذه العملية في مثالنا التفريق بين القيم اللونية.



الشكل (١٠) تمرير القيمة للخروج

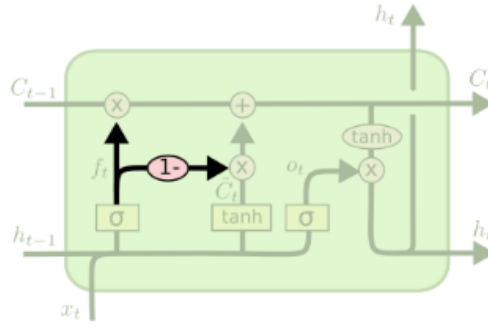
٤,٦ المتحولات في LSTM:

ضمن نسخة LSTM التقليدية، والموضحة من قبل (2000) Gers & Schmidhuber تتمثل بإضافة peephole connections وهذا يعني أننا نسمح لطبقات البوابات بالنظر إلى حالة الخلية.



الشكل (١١) إضافة peepholes إلى كل البوابات

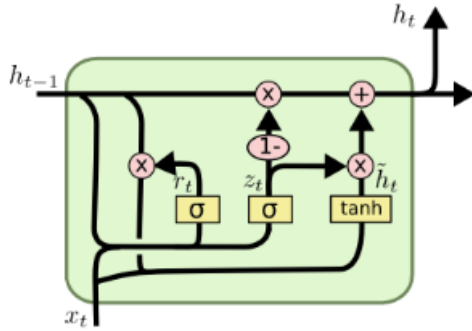
يوضح الشكل (١١) السابق إضافة peepholes إلى كل البوابات ، من النماذج الأخرى المعتمدة استخدام زوج من بوابات النسيان والدخل. وبدلاً من اتخاذ القرارات بصورة منفصلة حول ما يتم نسيانه وما يتم إضافته من المعلومات، سيتم اتخاذ هذه القرارات معاً. أي نقوم بنسيان البيانات فقط عندما نريد إدخال شيء ما بدلاً منها. نقوم بإدخال القيم الجديدة إلى الحالة عندما نقوم بنسيان شيء أقدم.



$$C_t = f_t * C_{t-1} + (1 - f_t) * \tilde{C}_t$$

الشكل (١٢) شبكة LSTM مع زوج من بوابات Forget

يوجد نسخة معدلة من LSTM وهي Gated Recurrent Unit والمقدمة من قبل Cho, et al. (2014) حيث تقوم بدمج بوابات الدخل والنسيان ببوابة واحدة تسمى بوابة التحديث update gate كما تقوم بدمج حالة الخلية مع الحالة الخفية وتجري عدد من التغييرات الأخرى. يعتبر النموذج الناتج أكثر بساطة من نموذج LSTM المعياري، مما رفع من حالة استخدام هذا النموذج.



$$z_t = \sigma(W_z \cdot [h_{t-1}, x_t])$$

$$r_t = \sigma(W_r \cdot [h_{t-1}, x_t])$$

$$\tilde{h}_t = \tanh(W \cdot [r_t * h_{t-1}, x_t])$$

$$h_t = (1 - z_t) * h_{t-1} + z_t * \tilde{h}_t$$

الشكل (13) شبكة LSTM مع وحدة Update Gate

من النماذج الأخرى المعتمدة نموذج Depth Gated RNNs by Yao, et al. (2015) ونموذج مختلف كلياً يسمى Clockwork RNNs by Koutnik, et al. (2014).

٤,٧. شبكات RNN الديناميكية:

يسمح استخدام خوارزمية Tensorflow في شبكات RNN بالقيام بالعمليات الحسابية ضمن أطوال متغيرة، في حين تؤمن شبكات RNN التقليدية إجراء التدريب على شبكة RNN بقيم أطوال ثابتة للبيانات، أي إذا كان لدينا سلسلة زمنية مؤلفة من ٢٠٠ خطوة وبالتالي فإننا نقوم ببناء مخطط شبكة ثابت ب ٢٠٠ خطوة RNN، يعتبر توليد النموذج الأول بطيئاً كما لا يمكننا إدخال قيم تسلسل أكبر من ٢٠٠ والذي قمنا بتحديد مسبقاً.

في الشبكات الديناميكية يتم حل هذه المشكلة باستخدام حلقة while والتي تقوم بضبط حجم المخطط عند التنفيذ، يكون بناء النموذج أسرع بالإضافة للقدرة على إضافة مجالات ذات أحجام متغيرة. تختلف أيضاً شبكات RNN الديناميكية بطريقة إعداد المداخل والمخارج والتي أيضاً تكون متغيرة وفقاً لحجم batch.

٤,٨. شبكات RNN ثنائية الاتجاه:

وتتألف من شبكتي RNN متصلتين معاً، يتم تغذية الدخل بصورة طبيعية ضمن التسلسل الزمني المحدد إلى الشبكة الأولى، في حين يتم تغذيته بصورة عكسية إلى الشبكة الثانية ويتم ربط مخارج الشبكتين معاً ضمن كل خطوة زمنية، يسمح هذا التركيب بامتلاك الشبكة معلومات أمامية وخلفية حول التسلسل في كل لحظة زمنية.

تعاني هذه الشبكات من التعقيد حيث يجب تحديد طريقة تمرير البيانات من المخارج إلى طبقة العصبونات dense neural network.

في الشبكة التقليدية تتم عملية التمرير هذه في اللحظة الزمنية الأخيرة، وهنا سوف ترى الشبكة العكسية فقط آخر قيمة زمنية مما يفقد الشبكة القدرة على التنبؤ.

٥. النتائج العملية:

من أجل تطوير نظام البرمجة التفرعية يجب تقسيم العمل إلى عدة مراحل تتمثل بما يلي:

- المرحلة الأولى: بناء قاعدة الصور: يتم إنشاء قاعدة الصور إما من صور مفردة أو من مجموعة من الصور الملتقطة من الفيديو، تم إعداد نظامين لالتقاط صور المستخدمين من ملفات الفيديو الأول يعتمد على البرمجة التسلسلية التقليدية والثاني اعتماداً على توزيع مهام التقاط اطرار الصور بصورة تفرعية بهدف تسريع أداء النظام لتجميع البيانات. يسمح النظام المقترح بالنقاط الفيديو من كاميرا واحدة وتوزيع مهمة معالجة الإطارات أو النقاط مجموعة من الصور من الكاميرات المختلفة ومعالجة كل كاميرا على حدى وفقاً لنواة مستقلة.
- بإجراء الاختبار على النقاط الفيديو المعد مسبقاً والمسجل من كاميرا ما تم الاختبار على ملف فيديو بطول دقيقتين من أجل استخلاص الاطرار بصورة تسلسلية أو صورة تفرعية.
- في حالة النقاط وتخزين الإطارات بصورة تسلسلية استغرقت العملية زمن 61.16 ثانية وفي حال معالجة الإطارات بصورة تفرعية تم الحصول على زمن ٥٩ ثانية. سمحت عملية تخزين الإطارات بصورة تفرعية بتوفير الزمن المطلوب لتمرير الإطارات إلى ملف التخزين.

- المرحلة الثانية: اختيار الشبكة العصبية للاختبار: تم إجراء الاختبارات على مجموعة من الشبكات العصبية وهي RNN بدون استخدام TensorFlow، ومع استخدام TensorFlow تم اختبار شبكات RNN, CNN, Dynamic-RNN, Bidirectional-RNN وتقييم معايير السرعة والدقة. تم اعتماد تابع التنعيل من نمط SoftMax وتمت عمليات

الاختبار على معالج core i5 ثنائي النواة رباعي الخيوط (2cores-4threads) بذاكرة 6GB ومن دون الاعتماد على وحدة معالجة بطاقة الإظهار GPU. تم اعتماد عدد من الدورات الموحد لجميع الخوارزميات بمقدار ١٠٠٠ دورة وتم حساب الزمن بدءاً من عملية تحميل البيانات إلى الشبكة وحتى الوصول للخروج. يوضح الجدول (١) التالي النتائج التي تم الوصول إليها.

	Accuracy	time
RNN – no tensorflow	0.28	0:18:2
RNN-with tensorflow	0.45	5:04:00
CNN-with tensorflow	0.98	10:41:10
RNN Dynamic-with tensorflow	0.59	2:49:20
RNN-bidirectional-with tensorflow	0.49	4:47:30

من النتائج الموضحة فقد تبين أن شبكات CNN تعطي الدقة الأعلى والأفضل ولكن خلال زمن أطول، في حين تتمتع الشبكات الديناميكية RNN بأفضل ثنائية سرعة - دقة حيث سيتم رفع الدقة بشكل أكبر مع زيادة عدد الدورات. توضح النتائج أيضاً أهمية استخدام Tensorflow للحصول على الدقة الأفضل حيث تعاني شبكات RNN بدون استخدامه من انخفاض كبير للدقة على الرغم من السرعة العالية لانتهاء عملية التصنيف.

- المرحلة الثالثة: تم إجراء عملية التدريب للشبكة العصبية للتعرف على الوجوه بصورة تسلسلية وصورة تفرعية، بعد إجراء الاختبار والتعرف اعتماداً على أربعة خيوط كان لدينا النتائج التالية:

النظام التسلسلي التقليدي	النظام التفرعي	استخدام المعالج
13%	22%	Thread1
94%	23%	Thread2
12%	92%	Thread3
8%	99%	Thread4
31%	63%	الاستخدام الكلي
1.4sec	0.3sec	زمن التعرف

٦. النتائج والتوصيات:

تقدم هذه الورقة خوارزمية من أجل اختيار الشبكة العصبية المناسبة الأفضل في عمليات تصنيف الصور الرقمية من ناحية الدقة- السرعة وذلك بهدف استخدامها في النظم الموزعة.

بعد حساب الزمن الكلي لأداء المراحل المختلفة للتعرف على الوجوه تم الوصول إلى أن سرعة النظام المتفرع المعتمد على شبكات CNN أفضل بالأداء بنحو ٣٠ بالمئة من النظام المستخدم بصورة تسلسلية بالإضافة إلى قدرة النظام على القيام بعمليات القراءة المتعددة بنفس الوقت بدلاً من القيام بمهمة وحيدة.

تتمتع هذه الشبكات أيضاً بإمكانية استخدامها في النظم الموزعة حيث يتم توزيع المهام على الذواكر أو المعالجات مما يسمح برفع فعالية الاداء بشكل أكبر واستخدام المصادر الحاسوبية المتاحة بشكل أكبر فعالية في المجالات العلمية و التطبيقية.

المراجع:

- [1]Quinn, M.: Parallel Programming in C with MPI and OpenMP. McGraw Hill, Boston (2003)Google Scholar
- [2]Halfhill, T.R.: Parallel Processing With CUDA. Microprocessor report (2008), <http://www.MPRonline.com>
- [3]Nvidia: Nvidia CUDA Compute Unified Device Architecture, Programming Guide, Version 1.1 (2007), <http://nvidia.com/cuda>
- [4]Seiffert, U.: Artificial neural networks on massively parallel computer hardware. In: ESANN 2002 proceedings, Bruges, Belgium, pp. 319–330 (2002)Google Scholar
- [5]Lotrič, U., Dobnikar, A.: Parallel implementations of feed–forward neural network using MPI and C# on.NET platform. In: Ribeiro, B., et al. (eds.) Adaptive and natural computing algorithms: proceedings of the International Conference in Coimbra, Portugal, pp. 534–537 (2005)Google Scholar
- [6]Catanzaro, B., Sundaram, N., Keutzer, K.: Fast support vector machine training and classification on graphics processors. In: McCallum, A., Roweis, S. (eds.) Proceedings of the 25th International Conference on Machine Learning, Helsinki, Finland, pp. 104–111 (2008)Google Scholar
- [7] CNN–RNN: A Unified Framework for Multi–label Image Classification, Jiang Wang,Yi Yang, Junhua Mao,Zhiheng Huang, Chang Huang,Wei Xu, University of Claifornia,2018.
- [8] Jean Mas and Juan Flores, “The application of artificial neural networks to the analysis of remotely sensed data,” International Journal of Remote Sensing, vol. 29, no. 3, pp. 617–663, 2008.
- [9] Mathieu Fauvel, Yuliya Tarabalka, Jon Atli Benediktsson, Jocelyn Chanussot, and James C Tilton, “Advances in spectral–spatial classification of hyperspectral images,” Proceedings of the IEEE, vol. 101, no. 3, pp. 652–675, 2013.
- [10] Christopher Lloyd, Suha Berberoglu, Paul Jand Curran, and Peter Atkinson, “A comparison of texture measures for the per–field classification of mediterranean land cover,” International Journal of Remote Sensing, vol. 25, no. 19, pp. 3943–3965, 2004.

- [11] Liang-Chieh Chen, Jonathan T Barron, George Papandreou, Kevin Murphy, and Alan Yuille, "Semantic image segmentation with task-specific edge detection using cnns and a discriminatively trained domain transform," arXiv preprint arXiv:1511.03328, 2015.
- [12] Eduardo S. L. Gastal and Manuel M. Oliveira, "Domain transform for edge-aware image and video p
- [13] RGB-D-based Human Motion Recognition with Deep Learning: A Survey, Pichao Wanga, Wanqing Lia , Philip Ogunbonaa , Jun Wanc , Sergio Escalera^d, arXiv:1711.08362v2 [cs.CV] 24 Apr 2018.
- [14] Qiwei Yin, Ruixun Zhang, and XiuLi Shao, CNN and RNN mixed model for image Classification, MATEC Web of Conferences 277, 02001 (2019).
- [15] Agarap, F. A. (2017). An Architecture Combining Convolutional Neural Network (CNN) and Support Vector Machine (SVM) for Image Classification. arXiv preprint arXiv:1712.03541.2. Bhatnagar, S., Ghosal, D., Kolekar, M. (2017).
- [16] Classification of fashion article images using convolutional neural networks. 2017 Fourth International Conference on Image Information Processing (ICIIP), 1–6.
- [17] H. Lyu, H. Lu, L. Mou, W. Li, J. Wright, X. Li, X. L. Li, X. X. Zhu, J. Wang, L. Yu and P. Gong, "Long-Term Annual Mapping of Four Cities on Different Continents by Applying a Deep Information Learning Method to Landsat Data," Remote Sensing, vol. 10, no. 3, p. 471, 2018.
- [18] L. Mou, L. Bruzzone and X. X. Zhu, "Learning Spectral-Spatial-Temporal Features via a Recurrent Convolutional Neural Network for Change Detection in Multispectral Imagery," 2018.

دراسة تأثير إضافة كليندمايسين وحمض الخل في سلوك الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين

رشا العجي * ديب باكير ** شعيب الأحمد ***

ملخص البحث

- تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة كليندمايسين وحمض الخل في عملية الإرجاع الكهركيميائي للمركب الدوائي سيبروفلوكساسين باستخدام مسرى الكربون الزجاجي كمسرى عامل والمسرى (Ag/AgCl) كمسرى مقارن، معتمدين الطريقة الفولتومتريّة الحلقية في أوساط كهريائية مختلفة.
- عند إضافة كليندمايسين إلى سيبروفلوكساسين لاحظنا انخفاض كمون إرجاع الموجة إلى قيم أقل سلبية مقارنة مع كمون إرجاع موجة سيبروفلوكساسين في الوسط المعتدل بينما لم تؤثر إضافة كليندمايسين على شكل الموجة البولاروغرافية في الوسط القلوي.
- عند إضافة حمض الخل إلى سيبروفلوكساسين لاحظنا ظهور موجة ناتجة عن إرجاع المزيغ (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) عند $(E^{1/2} = -1690\text{mv})$.
- تم اقتراح آلية التفاعل للمركبين المذكورين.

الكلمات مفتاحية: البولاروغرافية، الإرجاع الكهركيميائي، مسرى الكربون الزجاجي، سيبروفلوكساسين كليندمايسين، حمض الخل.

* طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء -كلية العلوم-جامعة حمص-حمص-سوريا

** أستاذ الكيمياء الفيزيائية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة حمص-حمص-سوريا

*** مهندس اختصاص مراقبة دوائية في كلية الصيدلة -الجامعة الوطنية الخاصة -حمص-سوريا

Studying the effect of adding clindamycin and acetic acid on the electrochemical reduction behavior of ciprofloxacin

Rasha Alaje* Deeb Bakir** Shuaib Alahmad ***

Abstract

- In this research, the effect of adding clindamycin and acetic acid on the electrochemical reduction of the drug compound ciprofloxacin was studied using a glassy carbon electrode as a working electrode and an Ag/AgCl electrode as a comparative electrode, adopting the cyclic voltammetric method in different electrolytic media.
- When adding clindamycin to ciprofloxacin, we noticed a decrease in the wave return potential to less negative values compared to the wave return potential of ciprofloxacin in the neutral medium, while the addition of clindamycin did not affect the shape of the polarographic wave in the alkaline medium.
- When adding acetic acid to ciprofloxacin, we noticed the appearance of a wave resulting from the reduction of the mixture (ciprofloxacin and acetic acid) at $E_{1/2} = -1690$ mv).
- The reaction mechanism for the two mentioned compounds was proposed.

Keywords: Polarography ,Ciprofloxacin , Electrochemical reduction, Glassy carbon electrode, Clindamycin, Acetic acid .

* Master's student in physical chemistry in the Department of Chemistry - College of Science - Al-Baath University - Homs - Syria

**professor of Physical chemistry, Department of chemistry-Faculty of science AlBaath university -Homs-Syria

*** Instructor specializing in drug control at the College of Pharmacy - National Private University - Hama - Syria

١_المقدمة:

تعد تقنية التحليل البولاروغرافي من أشهر تقنيات التحليل الكهركيميائي التي يكون فيها القطب العامل قطب الزئبق، بخلاف التقنيات الأخرى التي يكون فيها القطب العامل عبارة عن قطب صلب مثل قطب الكربون الزجاجي، هذه التقنية تم اختراعها من قبل العالم هيروفسكي عام 1922. معتمداً على بولاروغراف التيار المباشر، بعد ذلك صمم هيروفسكي وشيكاتا أول جهاز بولاروغرافي أوتوماتيكي في عام 1925 والذي سجل تقدماً ملحوظاً بين طرائق التحليل الكهركيميائية لإدخاله عامل الإنتقائية من خلال السيطرة على جهد القطب، وتبعاً لإحصائيات الكيمياء التحليلية فقد كانت البولاروغرافيا إحدى أكثر خمس طرائق مستخدمة في التحليل، ثم تراجع استخدامها نظراً لظهور طرائق فصل عضوية جديدة مثل الكروماتوغرافيا عالية الاداء وتطور تقنيات التحليل الطيفي.[1]

أهم العوامل المؤثرة في تقنية التحليل البولاروغرافي:

من أجل فهم البولاروغرام يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار المحلول الذي تنتج عنه الموجة البولاروغرافية والقوى المؤثرة فيه والتي تعمل على نقل جزيئات المادة الفعالة كهربائياً، وبصورة عامة للحصول على بولاروغرام مثالي يجب أن تكون عملية الانتشار المسؤول الوحيد عن نقل أو هجرة المواد الفعالة كهربائياً إلى سطح القطب العامل وعلى هذا الأساس يجب أن تزال جميع القوى الأخرى الموجودة في المحلول مثل قوى التحريك الميكانيكي ويحدث هذا الانتقال من خلال ثلاثة عمليات رئيسية هي [2]:

١- **الهجرة :** عند مرور التيار الكهربائي في محلول يحتوي على شرجبات أو شرسبات تتجه الشرجبات نحو الكاثود ، كما تتجه الشرسبات نحو الأنود يدعى تحرك الشوارد بتأثير التيار الكهربائي المار في المحلول بالهجرة ويدعى التيار المتولد نتيجة هذه الحركة بتيار الهجرة وللتخلص من هذا التيار نضيف الكهروليت الداعم وذلك لأن كمون التحلل له يكون أكبر من كمون المادة المدروسة وبذلك لا يتحلل ويتداخل مع المادة [3].

٢- **الانتشار :** عند الكمون التوازني للمسرى يكون تركيز المادة المتفاعلة واحدا في جميع نقاط المحلول فعند مرور التيار الكهربائي في المحلول ينخفض تركيز المادة المتفاعلة عند سطح المسرى بالمقارنة مع تركيزها داخل المحلول، مما يؤدي إلى انتشار المادة المتفاعلة من حجم المحلول إلى سطح المسرى وبنفس الوقت يزداد تركيز ناتج

التفاعل عند سطح المسرى ونتيجة لذلك سينتشر ناتج التفاعل من سطح المسرى إلى داخل المحلول حيث يدعى انتقال الدقائق المتفاعلة تحت تأثير تدرج التركيز بالانتشار ويدعى التيار الناتج بتيار الانتشار [4].

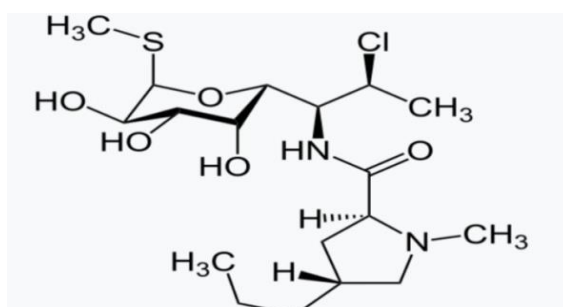
٣- **الحمل:** يدعى تحرك الشوارد بفعل التحريك الميكانيكي للمحلول أو بسبب اختلاف درجات الحرارة بين أجزاء المحلول المختلفة، أو اختلاف الكثافة بالحمل [5].

لمحة عن المركبات المدروسة:

كلينداميسين

الاسم العلمي: كلينداميسين

صيغته الكيميائية: $C_{18}H_{33}ClN_2O_5S$



الشكل (8) الصيغة المنشورة لكلينداميسين

الاسم التجاري: كليناديم محلول ، كلينارام كبسولات، كليندام ، كلينداسين ، دالاسين.

يعد كلينداميسين من المضادات الحيوية القوية والفعالة في القضاء على العدوى البكتيرية وعلاج الالتهابات الناتجة عنها، يستخدم لمعالجة التهابات الجهاز التنفسي والتهاب اللثة واللوزتين وحب الشباب وأيضاً لعلاج التهاب المفاصل والعظم والتهاب الرئة، تشمل آثاره الجانبية جفاف وتقشير وتهيج الجلد والغثيان والقيء والإمساك [6]، يجب أن يؤخذ بحذر عند الأشخاص المصابين بالربو والذين يعانون من أمراض الكلى. وهنا تكمن أهمية دراستنا في التحديد الدقيق ومراقبة تركيز هذه الأدوية (سيبروفلوكساسين، ميترونيدازول،

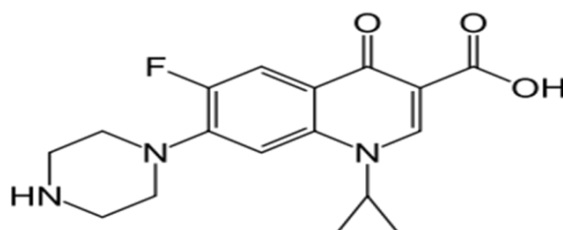
كليندماسين) ودراسة تأثير وجودها سواء كانت لوحدها أو مع بعضها في أشكالها الصيدلانية من خلال

التحديد الكمي والكيفي لها.

سيبروفلوكساسين:

الاسم العلمي: سيبروفلوكساسين

صيغته الكيميائية: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$



الشكل (١) الصيغة المنشورة لسيبروفلوكساسين

الخصائص الفيزيائية: هو عبارة عن مسحوق بلوري، لونه أبيض، طعمه مر، قابل للذوبان في حمض الخل والماء والميتانول.

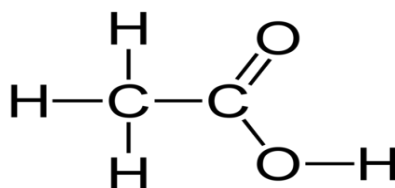
يعد سيبروفلوكساسين من أشهر الأدوية المضادة للالتهاب والبكتيرية [7]، يستخدم لمعالجة الالتهابات التنفسية والتهاب المسالك البولية [8]، يمكن أن يؤخذ عن طريق الفم أو بالحقن داخل الوريد، تسبب الجرعة الزائدة منه إلى مشاكل صحية مثل تلف الكبد وفرط الحساسية ومشاكل في الأعصاب [9]، لذا فإن التحديد الدقيق لهذا الدواء مهم جداً ومن الضروري مراقبة تركيز هذه الأدوية في المستحضرات الصيدلانية [10]، لذا فقد شاع استخدامها بصورة كبيرة ومتكررة وهذا ما دفع العديد من الباحثين لدراسة خصائصها المختلفة وطرق تحليلها [11][12][13].

لجأ الكيميائيين إلى تحديد سيبروفلوكساسين في العديد من المستحضرات الصيدلانية سواء كان لوحده أو ضمن عينات دوائية [14] مستخدمين عدة طرق مثل الطريقة الطيفية والكروماتوغرافية السائلة التي تتطلب الكثير من

الوقت [16][15] ، لذا توجهت الأنظار إلى استخدام تقنيات التحليل الكهربائي التي تميزت بحساسيتها العالية بالإضافة إلى أنها لا تحتاج إلى زمن طويل وأقل كلفة مقارنة بالطرق الأخرى [18][17].

حمض الخل:

صيغته الكيميائية:



الاسم التجاري: إيثانويك أسيد

الخصائص الفيزيائية:

هو عبارة عن حمض عضوي ضعيف، سائل لا لون له، رائحته نفاذة.

الاستخدام:

- يستخدم في التحضيرات الصيدلانية وإنتاج العديد من الأدوية ،يقلل نشاط العديد من الأنزيمات المشاركة في استقلاب الكربوهيدرات ويقلل امتصاصها في الجسم.
- ضبط مستوى السكر وضغط الدم ،يقلل احتمالية الإصابة بأمراض القلب.

٢_ أهمية وهدف البحث:

- اهتم هذا البحث باستخدام الطرائق الكهركيميائية التي تعدّ أحد أهم الطرائق النظيفة و الصديقة للبيئة، كما يهدف البحث إلى دراسة تأثير إضافة كليندمايسين في عملية الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي، بالاعتماد على الطريقة الفولتومترية الحلقية في أوساط كهربية مختلفة، ومعرفة الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للمركبين المذكورين.

٣_ الجزء العملي:

٣_١_ التجهيزات والأدوات المستخدمة:

استخدم في إنجاز هذا العمل محطة فولت أمبيرومترية هي جهاز (AMELE 433) بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل مسرى الكربون الزجاجي ومسرى $Ag/AgCl$ كمسرى مقارن. جهاز ماء مقطر، ميزان تحليلي

- ميزان تحليلي
- جهاز الماء المقطر
- دوارق حجمية بسعات مختلفة
- بياشر وأرلينات بسعات مختلفة .
- ماصات بسعات مختلفة .

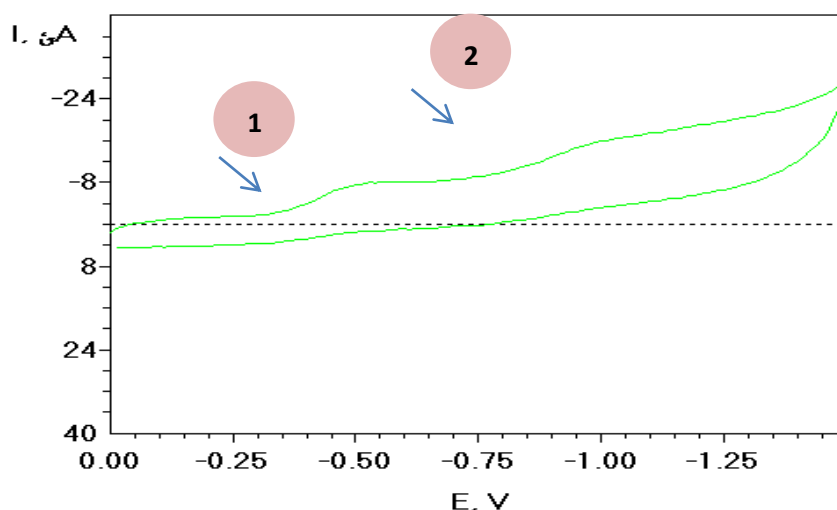
٣_٢_ المواد الكيميائية المستخدمة:

- سيبروفلوكساسين نقاوته % 99.9 SETV Global
- كلينداميسين نقاوته % 99.9 Pfizer Pgm
- ماء أحادي التقطير
- استخدم الميثانول كمحل بدرجة تحليلية عالية النقاوة % 99.9.
- KCl نقاوته % 99.5 من شركة BATCH.
- $NaOH$ نقاوته % 99.5 من شركة BATCH
- حمض الخل نقاوته % 99.5 من شركة BATCH

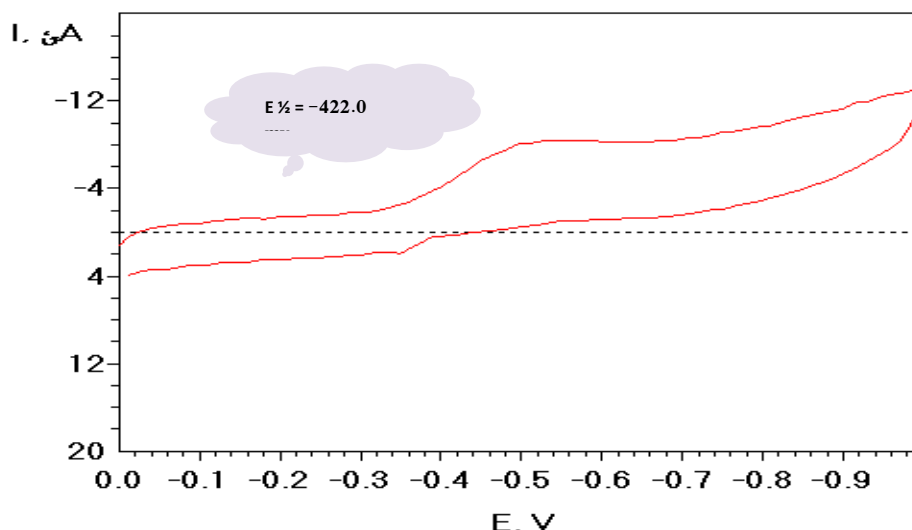
الجزء العملي:

أولاً: دراسة تأثير إضافة الكلينداميسين (CLM) إلى السيبروفلوكساسين (CIP) في الوسط المعتدل:

تم تحضير محلولين يحتوي المحلول الأول على (CLM-CIP) بتركيز (5×10^{-4} M) لكل منهما، حضرت العينة في دورق حجمي سعة (25 ml) باستخدام كهربية داعم (0.5 M KCl) والمحلول الثاني يحتوي على (10^{-2} M CLM) بوجود كهربية داعم (0.5 M KCl) وسجلنا المنحني الفولتامترية الحلقية الناتجة عن الإرجاع الكهركيميائي للمركبين المذكورين ولاحظنا ظهور الشكل التالي:



الشكل (2) البولاروغرام الناتج عن إرجاع كليندميسين وسيبروفلوكساسين في الوسط المعتدل باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



الشكل (3) البولاروغرام الناتج عن إرجاع (CLM) في الوسط المعتدل باستخدام مسرى الكربون الزجاجي

نلاحظ من الشكل ظهور موجة (CLM-CIP) عند (-422.0 mv) وهي قيمة منخفضة مقارنة مع ظهور موجة CIP عند (-1401 mv) .

عند إضافة كليندمايسين ظهرت موجتين كاتوديتين :

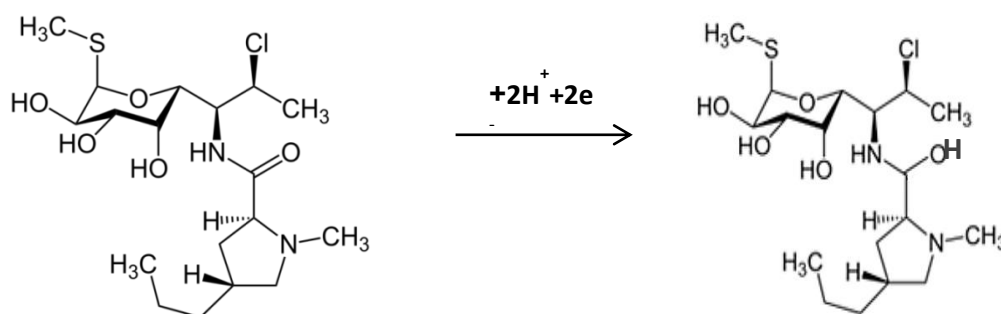
الموجة الأولى : ناتجة عن إرجاع كليندمايسين

الموجة الثانية : تعود لإرجاع سيبروفلوكساسين لأن كمون نصف الموجة الناتج عن إرجاع سيبروفلوكساسين في الوسط المعتدل قريب من كمون إرجاع الموجة الثانية

• زمرة C=O في كليندمايسين مجاورة للزمرة N-H أي موجودة في الموقع أورثو بالنسبة لزمرة الكيتون وهي ساحبة للإلكترونات، تخفف الكثافة الالكترونية وتزيد سهولة عملية الإرجاع.

• وبالتالي تكون الرابطة C-N مستقطبة بشدة لذلك تُرجع عند كمونات أقل سلبية مقارنة مع إرجاع زمرة C=O .

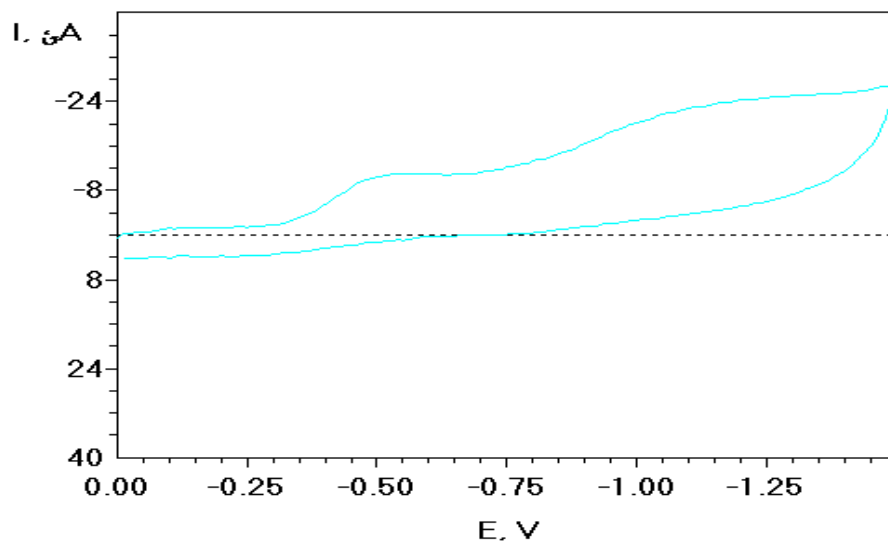
معادلة التفاعل المقترحة:



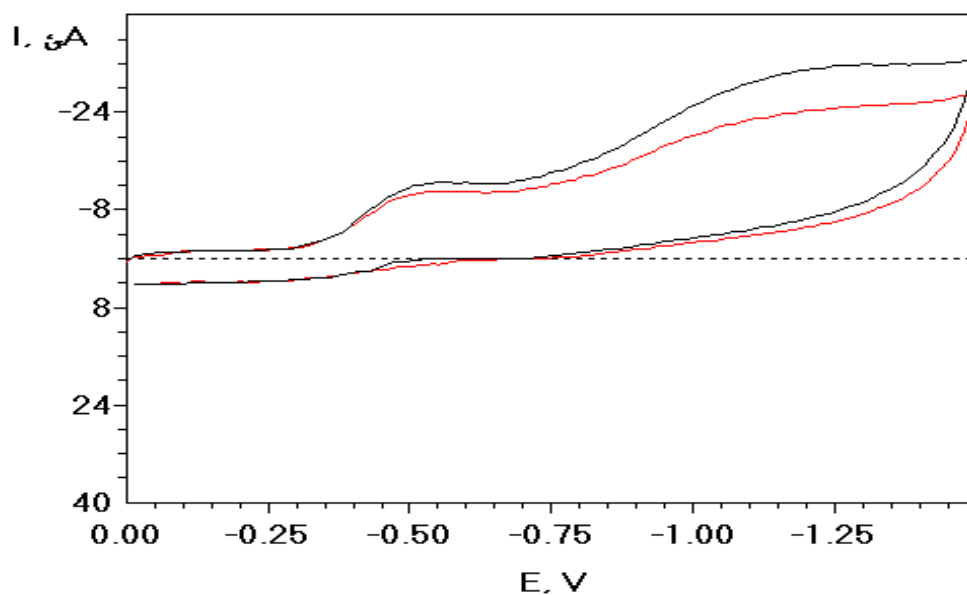
دراسة تأثير إضافة كليندمايسين (CLM) إلى سيبروفلوكساسين (CIP) في الوسط القلوي:

في دورق حجمي سعة (25 ml) وباستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية تم تحضير محلولين يحتوي المحلول الأول يحتوي على (CLM-CIP) بتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{ M})$ لكل منهما، وباستخدام (0.5 M NaOH) والمحلول

الثاني يحتوي على (10^{-2} M CLM) تم إجراء المسح الحلقي للكمون الناتج عن الإرجاع الكهركيميائي للمركبين المذكورين ولاحظنا ظهور الشكل التالي:



الشكل (4) بولاروغرام ارجاع سيبروفلوكساسين في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



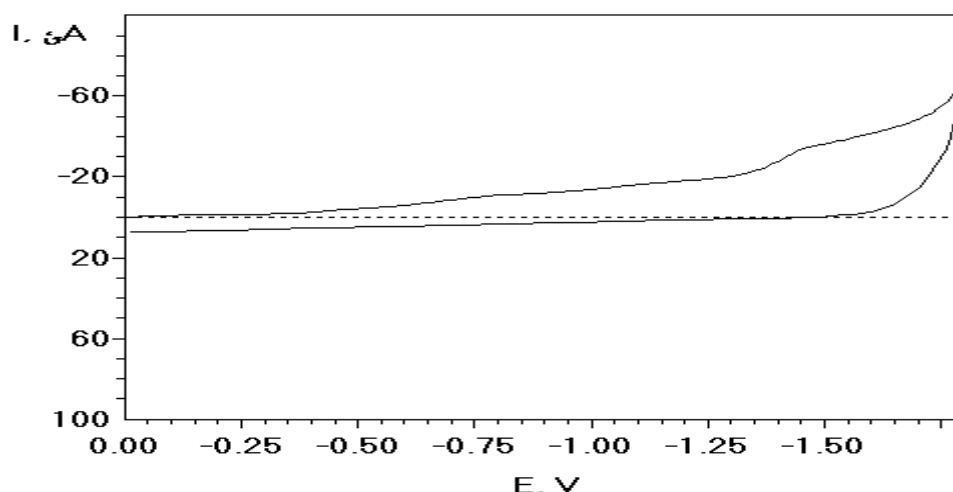
الشكل (5) بولاروغرام تأثير إضافة (CLM) إلى (CIP) في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي

نلاحظ من الشكل لم تؤثر إضافة كليندمايسين على شكل الموجة البولاروغرافية بالنسبة لسيبروفلوكساسين وبقيت الموجتان عند (-995.0mv) , (-444.5mv) .

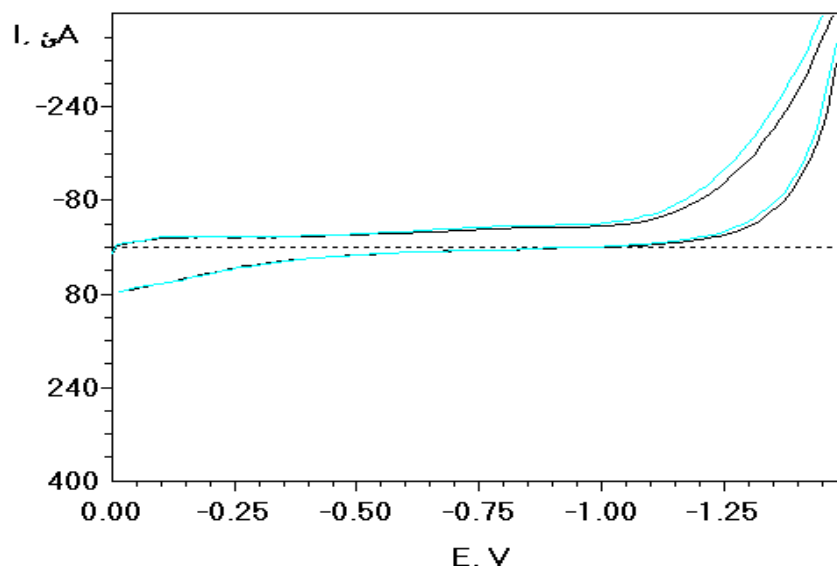
ثانياً: دراسة تأثير إضافة حمض الخل في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الأوساط المختلفة:

في الوسط المعتدل:

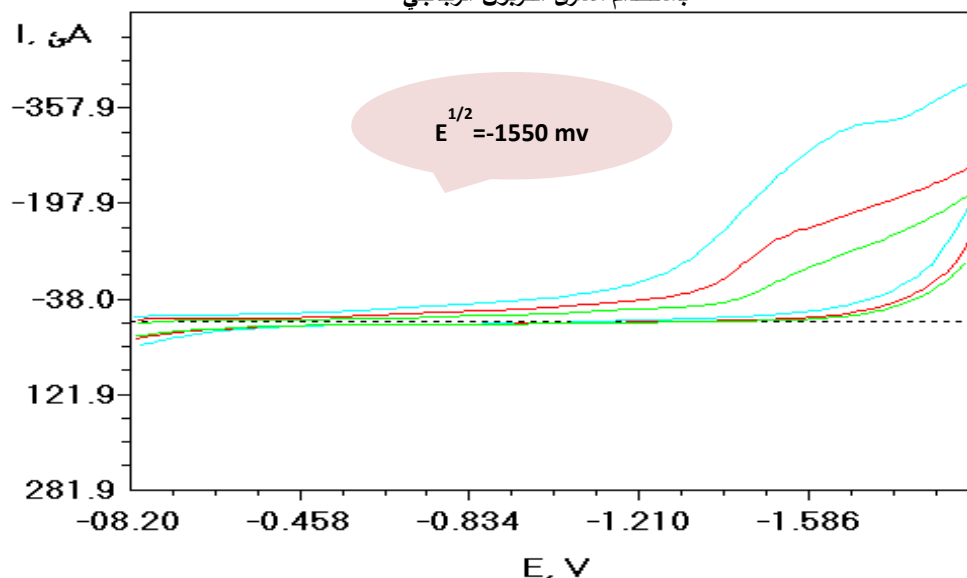
في دورق حجمي سعة (25ml) وبوجود وسط معتدل من كلوريد البوتاسيوم تم تحضير محلولين يحتوي المحلول الأول على سيبروفلوكساسين وحمض الخل بتركيز (10^{-2} M) لكل منهما بينما المحلول الثاني يحتوي تركيز $(3 \times 10^{-1} \text{ M})$ من حمض الخل بوجود (0.5 M KCl) وقمنا بإجراء المسح الحلقي الناتج عن الإرجاع الكهركيميائي لكل من المحلولين ولاحظنا ظهور الشكل:



الشكل (6) بولاروغرام ارجاع سيبروفلوكساسين في الوسط المعتدل
باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



الشكل (7) بولاروغرام ارجاع حمض الخل في الوسط المعتدل باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



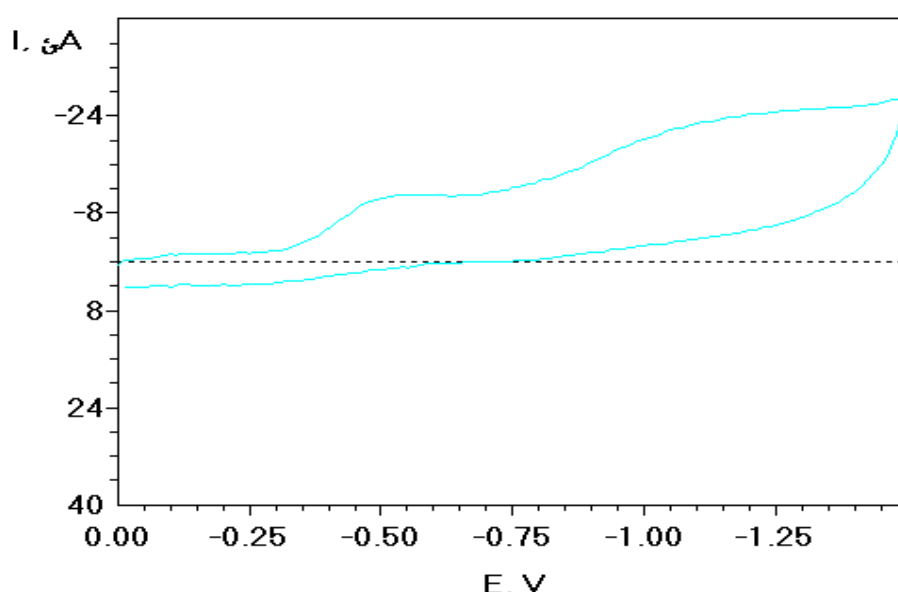
الشكل (8) بولاروغرام الناتج عن إضافة حمض الخل إلى مزيج (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) في الوسط المعتدل باستخدام مسرى الكربون الزجاجي

نلاحظ من الشكل ظهور موجة ناتجة عن إرجاع حمض الخل عند إضافة حمض الخل إلى مزيج (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) في الوسط المعتدل. عند الكمون (-1550 mv).

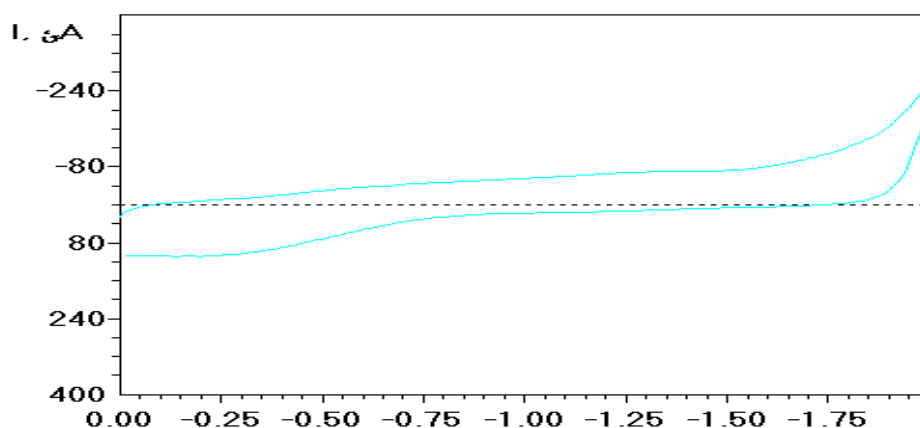
في الوسط القلوي:

باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية وبوجود وسط قلوي من هيدروكسيد الصوديوم تم تحضير محلولين يحتوي المحلول الأول على حمض الخل وسيبروفلوكساسين بتركيز (10^{-2} M) لكل منهما بوجود (0.5 M NaOH) ككهربييت داعم، بينما يحتوي المحلول الثاني على حمض خل بتركيز (3×10^{-1} M) بوجود مسرى الكربون الزجاجي كمسرى عامل، وقمنا بتسجيل البولاروغرام الناتج عن الإرجاع الكهركيميائي لكل من المحلولين ولاحظنا ظهور

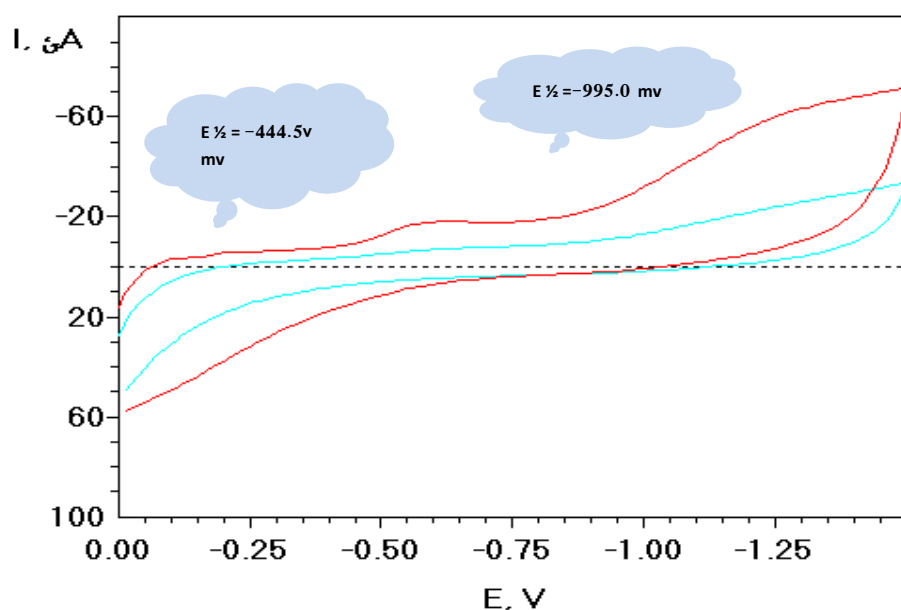
الشكل :



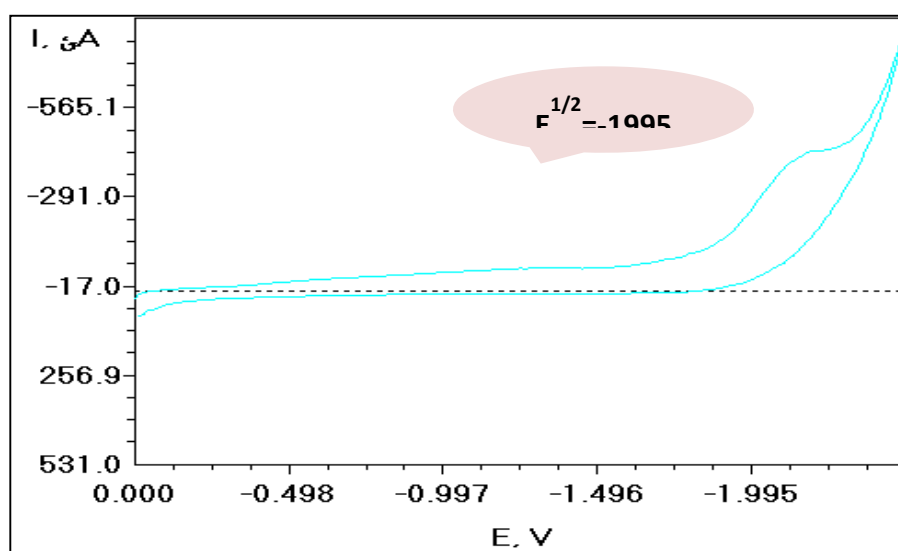
الشكل (9) بولاروغرام ارجاع سيبروفلوكساسين في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



الشكل (10) بولاروغرام الارجاع الكهركيميائي لحمض الخل في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي



الشكل (11) بولاروغرام تأثير إضافة حمض الخل إلى المزيج (CIP) وحمض الخل في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي

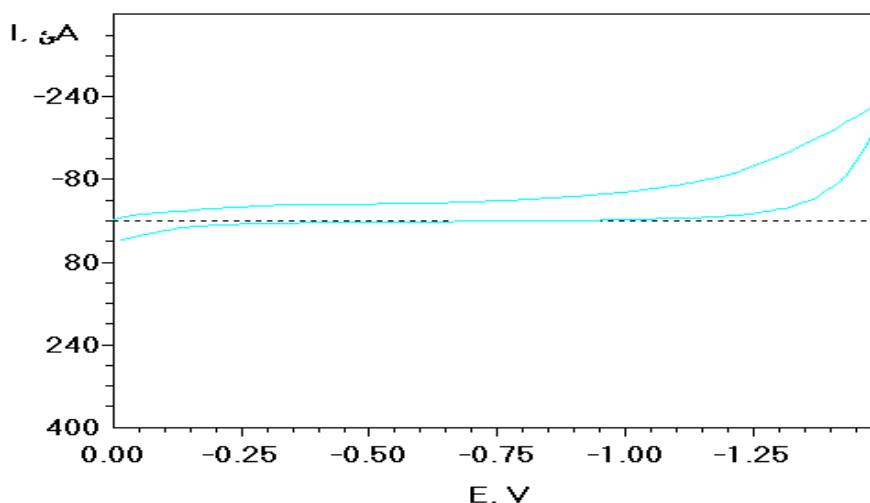


الشكل (12) بولاروغرام الارجاع الكهركيميائي لحمض الخل في الوسط القلوي باستخدام مسرى الكربون الزجاجي عند كمون (0-2500 mv)

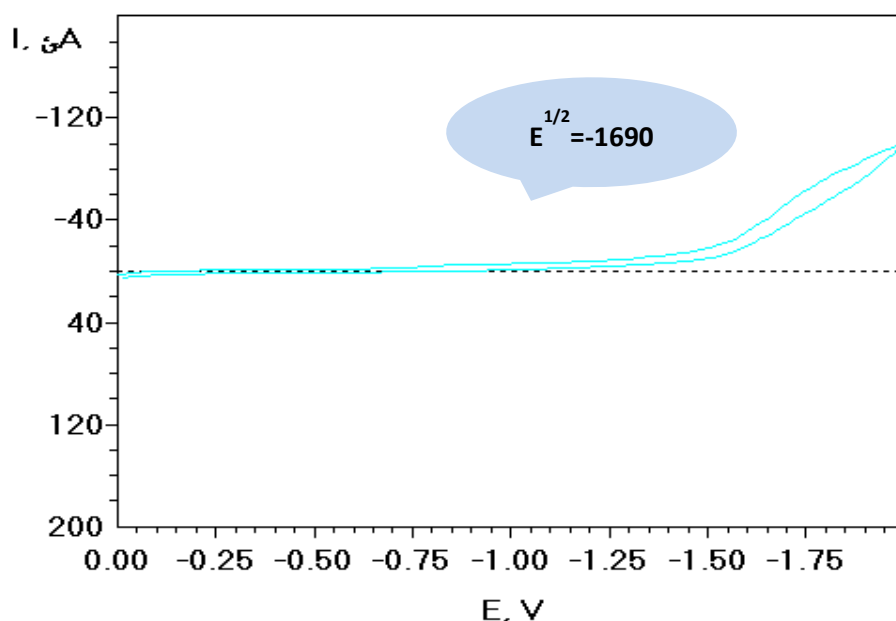
- نلاحظ أن إضافة حمض الخل لم تؤثر في عملية الإرجاع الكهركيميائي للمزيج (حمض الخل وسيبروفلوكساسين) في الوسط القلوي بسبب قلوية الوسط وفقره بالبروتونات وصعوبة عملية الإرجاع.
- ظهور موجة عند قيم سلبية عالية (0-2500 mv) من الممكن أن يعود لإرجاع زمرة الحمض الكربوكسيلي.

في الوسط الحمضي:

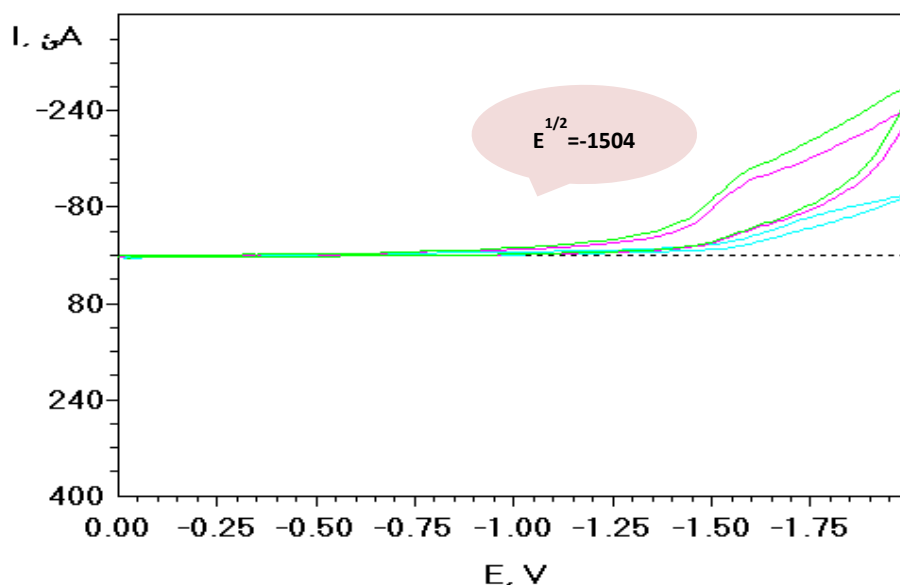
في ورق حجمي سعة (25ml) تم تحضير محلولين يحتوي المحلول الأول على ($10^{-2} M$) لكل من حمض الخل وسيبروفلوكساسين بوجود (0.5 M HCL) كهربي داعم، بينما يحتوي المحلول الثاني ($3 \times 10^{-1} M$) من حمض الخل، وقمنا بتسجيل البولاروغرام الناتج عن الإرجاع الكهركيميائي لكل من المحلولين ولاحظنا ظهور الشكل :



الشكل (13) بولاروغرام ارجاع حمض الخل في الوسط الحمضي باستخدام
مسرى الكربون الزجاجي



الشكل (14) : المنحني لفولتامتري الحلقي الناتج عن إرجاع (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) في وسط حمضي عند الكمون (0.-2000 mv)



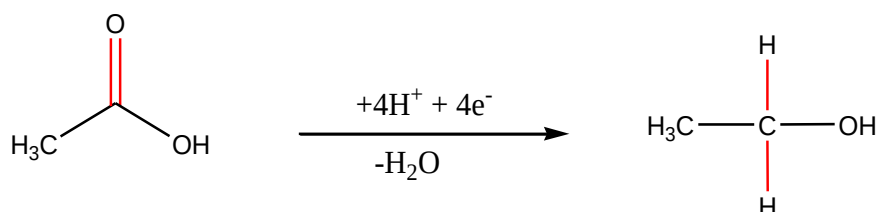
الشكل (15): المنحني الفولتامتري الحلقي الناتج عن إضافة حمض الخل إلى مزيج (حمض الخل وسيبروفلوكساسين) في الوسط الحمضي عند الكمون (0.-2000 mv)

نلاحظ من الشكل السابق (15) ظهور موجة ناتجة عن إرجاع المزيج (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) عند الكمون ($E^{1/2} = -1690$ mv)، بينما نلاحظ انزياح الموجة الناتجة عن إضافة حمض الخل إلى

المزيج (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) إلى قيم أقل سلبية عند قيمة للكمون ($E^{1/2} = -1504 \text{ mv}$) ومن الممكن

أن تعود لإرجاع زمرة الحمض الكربوكسيلي .

الآلية المقترحة لتفاعل إرجاع حمض الخل:



٤- الخلاصة والاستنتاجات:

- تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة كليندامايسين وحمض الخل إلى سيبروفلوكساسين في عملية الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي، بالاعتماد على الطريقة الفولتومترية الحلقية في أوساط كهليلتية مختلفة.
- عند إضافة كليندامايسين إلى سيبروفلوكساسين لاحظنا انخفاض كمون إرجاع الموجة إلى قيم أقل سلبية مقارنة مع كمون إرجاع موجة سيبروفلوكساسين في الوسط المعتدل بينما لم تؤثر إضافة كليندامايسين على شكل الموجة البولاروغرافية في الوسط القلوي.
- عند إضافة حمض الخل إلى سيبروفلوكساسين لاحظنا ظهور موجة ناتجة عن إرجاع المزيج المكون من (سيبروفلوكساسين وحمض الخل) عند ($E^{1/2} = -1690 \text{mv}$).
- ومن حيث آلية التفاعل فقد تبين أن عملية الإرجاع الكهركيميائي لكليندامايسين تتم بالكترونين فقط في الوسط المعتدل. وعملية إرجاع حمض الخل يتم بأربعة الكترونات في الوسط الحمضي.

٥-المراجع:

1. Ozkan S. *Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation*. New York: HNB Pub; 2012.
2. Heyrovsky J, Kuta J. *Principles of polarography*. London: Academic press; 1966.
3. عبد العزيز رمضان ، *مبادئ الكيمياء التحليلية* ، منشورات جامعة حلب ١٩٧٦
4. Lund . H ، Hammerich . O ، *Organic chemistry* ، 4 th edition ، Chapter 1 ، Marcel Dekker INC ، New York ، pp.1525.
5. Grimshaw .J ، 2000 ، *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry* ، 1 st edition ، Chapter 1 ، Elsevier ، Amsterdam ، pp.1- 26.
6. KASSAB, Nájla Mohamad, et al. *Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography*. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2005, 41: 507-513.
7. Umesh NM, Jesila JAA, Wang SF. *Amperometric detection of antibiotic drug ciprofloxacin using cobalt-iron Prussian blue analogs capped on carbon nitride*. *Mikrochim Acta*. 2021 Dec 21;189(1):31
8. Karim.A ، Negar .A and Azam .S ، 2019 ، *Application of glassy carbon Electrode Modified with Gold- Copper Nanoparticles as Novel Electrochemical Sensor For Determination of Metronidazole* ، *Sensor Letters* ، 17 ، pp.399-404
9. WONG, Ademar, et al. *Square-wave voltammetric determination of clindamycin using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and gold nanoparticles within a crosslinked chitosan film*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 183-193
10. Kassab NM, Singh AK, Kedor-Hackmam ER, Santoro MI. *Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography*. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. 2005;41:507-13.
11. ELKADY, Ehab F.; MAHROUSE, Marianne A. *Reversed-phase ion-pair HPLC and TLC-densitometric methods for the simultaneous determination of*

- ciprofloxacin hydrochloride and metronidazole in tablets*. *Chromatographia*, 2011, 73: 297-305.
12. PAN, Ming, et al. **Graphene oxide modified screen-printed electrode for highly sensitive and selective electrochemical detection of ciprofloxacin residues in milk**. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2021, 12.1: 55.
13. CAI, Yuejuan, et al. **Electrochemical studies oxidation of ciprofloxacin at nano-SnO₂/PVS modified electrode and its interaction with calf thymus DNA**. *Front. Biosci*, 2007, 12: 1946-1955.
14. Matta MK, Chockalingam A, Gandhi A, Stewart S, Xu L, Shea K, Patel V, Rouse R. **LC-MS/MS based quantitation of ciprofloxacin and its application to antimicrobial resistance study in Balb/c mouse plasma, urine, bladder and kidneys**. *Analytical methods*. 2018;10(10):1237-46.
15. ENSAFI, Ali A.; ALLAFCHIAN, Ali R.; MOHAMMADZADEH, R. **Characterization of MgFe₂O₄ nanoparticles as a novel electrochemical sensor: application for the voltammetric determination of ciprofloxacin**. *Analytical Sciences*, 2012, 28.7: 705-710.
16. Sokolkov SV. **Evolution of the analytical signal in electrochemistry from electrocapillary curve to a digital electrochemical pattern of a multicomponent sample**. *Electrochemical Science Advances*. 2023 Jun;3(3):e2100212.
17. SHALAUDDIN, Md, et al. **A metal free nanosensor based on nanocellulose-polypyrrole matrix and single-walled carbon nanotube: experimental study and electroanalytical application for determination of paracetamol and ciprofloxacin**. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2022, 18: 100691.
18. Rahimpour R, Sabeti B, Chekin F. **Electrochemical sensor based on nitrogen doped porous reduced graphene oxide to detection of ciprofloxacin in pharmaceutical samples**. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021 Jun;57:654-62.

تعديل بنية الكيتوزان بأيترنه باستخدام

المنتول ودراسة بعض خصائصه

روان عميش*، د. رشدي مدور**، د. محمد كيشي***

الملخص

تم في هذا البحث تعديل البنية الكيميائية للكيتوزان بوصفه بولي سكاريد حاوي على زمر هيدروكسيلية وعلى زمرة أمينية عن طريق تفاعل الأيترة ، حيث تم في المرحلة الأولى تحضير حفازات أساسية من ألكوكسيدات الصوديوم بغية استخدامها كحفاز في تعديل البنية الكيميائية للكيتوزان والحصول على مشتق إيتري للبولي سكاريد، علماً أن ألكوكسيدات الصوديوم ليست نيوكلوفيلات فقط بل هي أسس قوية أيضاً. تم تفاعل الكيتوزان مع المنتج باستخدام كل من (بروبوكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد الصوديوم ، هبتوكسيد الصوديوم) كحفاز أساسي حيث تم الحصول على أعلى مردود و أقل زمن عند استخدام الحفاز بروبوكسيد الصوديوم وعند درجة حرارة 90°C .

كما تم تحديد درجة الإستبدال لنواتج الإيترة من أجل تحديد الزمر المستبدلة والحصول على أعلى درجة إستبدال ، وبعد ذلك تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج الأيترة من خلال قياس درجة العكارة والكثافة لمحاليلها المائية ، كما أُجري المسح الحراري التفاضلي، والتحليل الحراري الوزني.

أخيراً تم تحديد بنى المركبات الناتجة باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة (FT-IR, ¹H-NMR).

الكلمات المفتاحية: الكيتوزان، المنتج، ألكوكسيدات الصوديوم، درجة الإستبدال.

(*) طالبة ماجستير: قسم الكيمياء (كيمياء عضوية) - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(**) أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(***) أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Modification of Chitosan Structure by its Etherification Using Menthol and Studying Some of its Properties

Rawan Emesh *, Dr. Rushdi Madwar **, Dr. Mohammad keshe ***

Abstract

In this research, the chemical structure of chitosan as a polysaccharide containing hydroxyl and amino groups was modified by a etherification reaction. In the first stage, basic catalysts were prepared from sodium alkoxides in order to use them as catalysts in modifying the chemical structure of chitosan and obtaining an ethereal derivative of the polysaccharide, but sodium alkoxides not only nucleophiles, they are also strong bases. Chitosan was reacted with menthol using : (sodium propoxide, sodium butoxide, and sodium heptoxide) as the basic medium, and the highest yield was obtained with the sodium propoxide catalyst in a short time at 90 °C.

The degree of substitution of the etherification products was determined in order to identify the substituted moieties and obtain the highest degree of substitution, and then some physical properties of the etherification products were determined by density of their aqueous solutions, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and finally the structures of the resulting compounds were determined by (FT-IR, ¹H-NMR) spectroscopic methods.

Key Words: Chitosan, menthol, sodium alkoxides, degree of substitution.

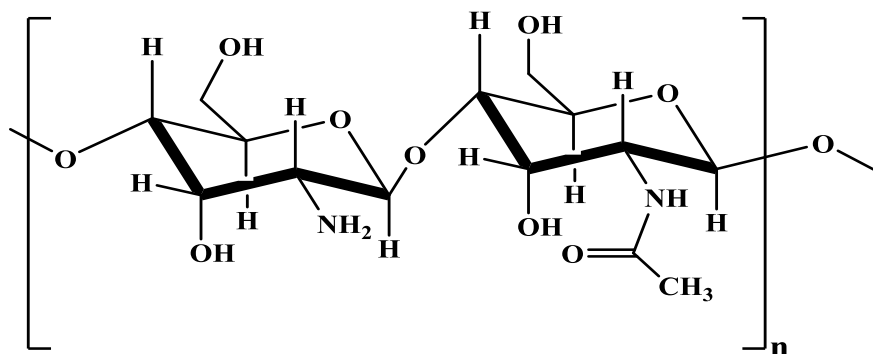
*) Master Student: Department of chemistry (Organic Chemistry) - Faculty of science- Albaath university Homs - Syria

**) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

***)) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

١. المقدمة (Introduction):

تتميز البوليميرات الطبيعية المنشأ بأنها بوليمرات متوفرة ومتجددة وتستخدم في التطبيقات الغذائية بشكل واسع لما تتميز به من ثبات وأمان على الصحة، واحتوائها على عدد كبير من الزمر الفعالة، ووفرته في الطبيعة، بالإضافة إلى خصائصها الفريدة في مجالات مختلفة [١]، حيث يعد الكيتوزان شكل (1): أحد هذه البوليمرات الطبيعية وهو عبارة عن مركب كربوهيدراتي مشتق من مادة الكيتين يتواجد أساساً في الهياكل الخارجية لكل من القشريات و الحشرات، وهو ثاني أكثر البوليميرات الطبيعية وفرة بعد السيللوز كونه غير سام ومتوافق حيوياً ونشط بيولوجياً وقابل للتحلل [٢] ، مما يكسبه صفات خضراء تجعله مرغوباً في العديد من الصناعات الغذائية وكذلك الصيدلانية [٣] ، حيث يعد الكيتوزان أحد أهم المشتقات البوليميرية السكرية و ذلك لاحتوائه على المجموعات الوظيفية زميرتين هيدروكسيليتين "أولية وثانوية" على ذرتي الكربون C3 و C6 قادرتين على تشكيل العديد من الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية وكذلك لاحتوائه على زمرة أمينية على ذرة الكربون C2 [٤].



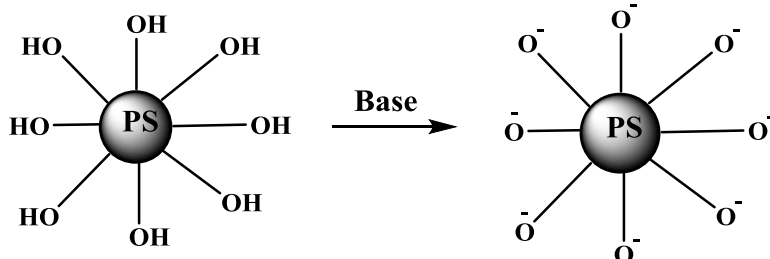
شكل (١): الصيغة الكيميائية للكيتوزان.

تعود أهمية تفاعلات التعديل الكيميائية للكيتوزان بأنه يمكن الحصول على مشتقاته وفق تفاعلات سهلة وبسيطة، وتتميز مشتقاته بمواصفات فيزيائية وكيميائية مختلفة (تجانس في البنية الفيزيائية والكيميائية، ذوبانية جيدة، فعالية كيميائية جيدة تجاه الكواشف،

فعالية حيوية،... وغيرها)، هذه المواصفات تجعل استخدام مشتقاته من الأمور الهامة في كافة التطبيقات الصناعية والحياتية [٥] [٦] ، حيث أكد الباحثون على إمكانية استخدام الكيتوزان وبعض مشتقاته الكربوكسي مثيلية في صناعة مستحضرات دوائية لمعالجة الجروح من خلال فعاليتها كمضادة للجراثيم [٧] ، حيث أظهرت الدراسات أنه لدى استخدام الكيتوزان وبعض مشتقاته في صناعة هذه المستحضرات الدوائية لها دور هام في تنظيم تحرر وانطلاق بعض الزمر الدوائية الحاملة لها أو المرتبطة بها كما أظهرت الدراسات أن مشتق الكيتوزان هيدروكسي بروبيل تري متيل الكيتوزان له دور واضح وقوي التأثير كمضاد للفطريات [٨]، وتستخدم مشتقاته أيضاً في الكيمياء الزراعية كسماد من خلال تسريع عملية نمو النباتات [٩] وفي التطبيقات الغذائية كمضاد للأكسدة [١٠] وفي الطب والصيدلة وذلك لخصائصه البيولوجية التي تسمح باستخدامه بالعديد من التطبيقات الصيدلانية والطبية الحيوية [١١] ، وفي مستحضرات التجميل يستخدم كعامل مرطب ، حيث يشكل على سطح الجلد طبقة واقية [١٢]

لذا تم إجراء العديد من تفاعلات التعديل الكيميائية على بنية الكيتوزان الهيكلية وكان الهدف من هذه التفاعلات استخدام الكيتوزان ومشتقاته في مجالات صناعية متنوعة: (مستحضرات دوائية، مستحضرات تجميل، استخدامات طبية، غذائية، نسجية، زراعية... إلخ)

يعد تفاعل أيترة الزمر الهيدروكسيلية في البولي سكاريدات (الكيتوزان) من التفاعلات الأكثر شيوعاً في تعديل البنية الكيميائية نظراً لسهولة مقارنة مع الطرائق الأخرى من جهة ولتمتع المركبات الناتجة عن تفاعل الأيترة بخصائص مرغوبة من جهة أخرى ويتم التفاعل عادة باستخدام حفازات أساسية.



شكل (٢): تفاعل أيترة المجموعات الهيدروكسيلية للبولي سكاريدات.

2. هدف البحث وأهميته (Research Aim and Importance):

نظراً لما يتمتع به الكيتوزان ومشتقاته من أهمية كبيرة في العديد من المجالات لذلك يهدف هذا البحث إلى اصطناع مشتق ايتري للكيتوزان وذلك بتعديل بنيته الكيميائية ودراسة خصائصه الفيزيائية المختلفة للحصول على ناتج بمردود جيد عن طريق تفاعل الكيتوزان مع المنتول وتحديد هوية الناتج باستخدام المطيافيات المناسبة والحصول على أعلى درجة استبدال للناتج المحضر.

٣. الجزء العملي (Experimental Section):

٣,١ الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ❖ جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية (هيئة الطاقة الذرية - دمشق).
- ❖ جهاز مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- ❖ جهاز تحليل حراري تفاضلي (Differential Scanning Calorimetry) يحمل الرمز DSC131 من شركة (SETARAM) صنع فرنسا (هيئة الطاقة الذرية-دمشق) .
- ❖ جهاز تحليل الحراري الوزني Thermogravimetry Analyser يحمل الرمز TG 50 من شركة (Mettler Toledo) ، صنع سويسرا.

- ❖ فرن تجفيف نوع. memert.
- ❖ جهاز قياس عكارة نوع Martini instruments Mi 415 .
- ❖ ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- ❖ ميزان حرارة لمراقبة درجة حرارة التفاعل.
- ❖ سخانة مزودة بمحرك مغناطيسي.
- ❖ صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسيليكا جل 60F254
- قياس 20×20 من شركة Merck الألمانية.
- ٣,٢ المواد الكيميائية المستخدمة:

(المنتول، الكيتوزان، معدن الصوديوم، حمض كلور الماء، نظامي الهكسان، خلات الإيثيل، ميتانول، حمض الخل الثلجي، إيتانول، بوتانول، بروبانول، هبتانول).

إن جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث من إنتاج شركة:

PDH, MERCK & SIGMA ALDRICH

٣-٣ القسم العملي:

1-١-٣: المرحلة الأولى: تحضير الحفازات لكل من : (بروبوكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد

الصوديوم ، هيتوكسيد الصوديوم) [١٣]

تم أخذ أرلينة سعة (50ml) وسخانة مزودة بمحرك مغناطيسي وضع فيها 0.065 (1.495g- mol) من معدن الصوديوم بعد تقطيعه جيداً ، ثم يُضاف البروبانول مع الاستمرار بالتحريك لمدة أربعة وعشرون ساعة وبعد إذابة قطعة الصوديوم رفعت درجة الحرارة حسب درجة غليان كل من (بروبانول، بوتانول ، هبتانول) ، °C (98-117-176) على التوالي وذلك لتبخير كمية الكحول المضافة، ومن ثم تُترك العينة في المجففة حتى الجفاف التام للحصول على مادة صلبة يتم طحنها بشكل جيد لتصبح على شكل بودرة وتم قياس العينة بواسطة ال pH للتأكد من أساسية الحفاز المحضر وبنفس الطريقة يتم تكرار العملية مع البوتانول والهبتانول .

١-٢-٣: المرحلة الثانية : اصطناع مشتق ايتري للكيترولان من خلال تفاعل الكيتوزان مع المنتول بوجود (بروبوكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد الصوديوم ، هبتوكسيد الصوديوم) .

يُضاف إلى حوالة مصنفة سعة 100 مل مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.1 g-0.00062 mol) من الكيتوزان المذاب في (5ml) من حمض كلور الماء الممدد بتركيز (%) 10، ومن ثم يُضاف (0.09g -0.0006 mol) من المنتول، ثم يُضاف (0.01g) من الحفاز القلوي المحضر و يُحرك مزيج التفاعل في حمام زيتي عند درجة حرارة 90°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) حتى انتهاء المادة الأولية باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان: خلات الإيثيل) (20%:80%)، عند انتهاء التفاعل يُترك المزيج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة، أخيراً يتم ترشيحه وغسله عدة مرات بالميتانول ليتم التخلص من اثار المواد المتفاعلة ومن ثم يجفف الراسب جيداً ويتم وزنه فتم الحصول على أعلى مردود عند استخدام الحفاز بروبوكسيد الصوديوم فكان المردود % 90 ودرجة الإستبدال 0.7 .

١-٣-٣: المرحلة الثالثة : تم حساب درجة الإستبدال لنواتج الأيترة المحضر حيث يتم وزن 0.05 g من الناتج ويحل في مزيج من الماء والأسيتون بنسبة 1:1 بحجم 25ml مع التحريك لمدة 24 ساعة على درجة حرارة المخبر ، بعد ذلك يضاف 1.25ml من هيدروكسيد البوتاسيوم 1M المحضر بالإيتانول إلى المزيج السابق مع التحريك لمدة 24 ساعة على درجة حرارة المخبر ،بعد ذلك يعاير فائض القلوي بمحلول من حمض كلور الماء 0.05M باستخدام مشعر الفينول فتالئين ،ثم يضاف للمحلول 2ml إضافية فائضة من حمض كلور الماء وبعد 24 ساعة يعاير باستخدام محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم 0.05M .

٤-٤-١: المرحلة الرابعة: تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج التفاعل:

يوضع في بيشر مزود بمحرك مغناطيسي 0.01gr من ناتج التفاعل ثم يضاف 10ml ماء مقطر مع التحريك عند درجة حرارة 30C ° مدة نصف ساعة فيتشكل محلول معلق لزج القوام، لنحصل على محلول تركيزه " 0.01gr/10ml "

4-3-1: قياس درجة العكارة Degree of Turbidity :

يتم باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يوضع 10 ml من المحلول السابق في عبوة وتوضع ضمن الجهاز، ويُقاس درجة العكارة للتركيز المُحضر.

2-3-4: قياس الكثافة Density:

يتم ذلك باستخدام مقياس الكثافة ومن ثم تطبيق علاقة الكثافة:

$$d=m/v$$

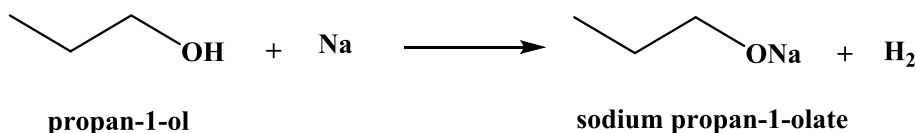
m: وزن المحمول (gr) ، v: حجم المحلول (ml)

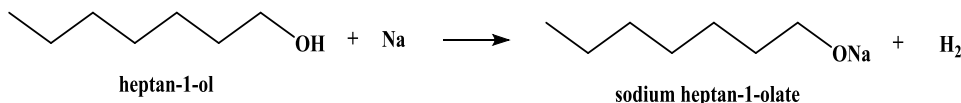
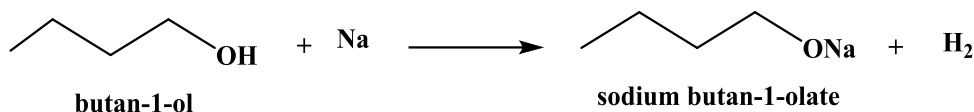
4-4: المرحلة الخامسة: التوصيف الحراري للبوليمر المحضر :

يتم دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات عن طريق قياس التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية الحاصلة عند تعرض العينة لتغيرات محددة ومنظمة من الحرارة مؤدية إلى تغير في الكتلة أو انتشار أو امتصاص طاقة ... إلخ ، فمثلاً تعد درجة الانصهار أو درجة الانتقال الزجاجي من التغيرات الفيزيائية التي تحصل للبوليمرات عند تعرضها للحرارة كون المركب قادر على العودة إلى حالته الأصلية ، أما التفكك أو الإحترق فتعتبر من التغيرات الكيميائية التي تحصل للبوليمرات عند تعرضها للحرارة كون المركب غير قادر على العودة إلى حالته الأصلية. لذلك تعتبر دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات من أهم الطرائق المستخدمة لمعرفة الثباتية الحرارية للبوليمير وإمكانية استخدامها في التطبيقات الملائمة ومن أهم طرائق التحليل الحراري هي المسح الحراري التفاضلي DSC و التحليل الحراري الوزني TGA و... إلخ

5. النتائج والمناقشة:

5-1: أولاً : تم تحضير حفازات أساسية من الألكوكسيدات الصوديوم بغية استخدامها حفاز وفقاً للمعادلات التالية :





بريوكسيد الصوديوم



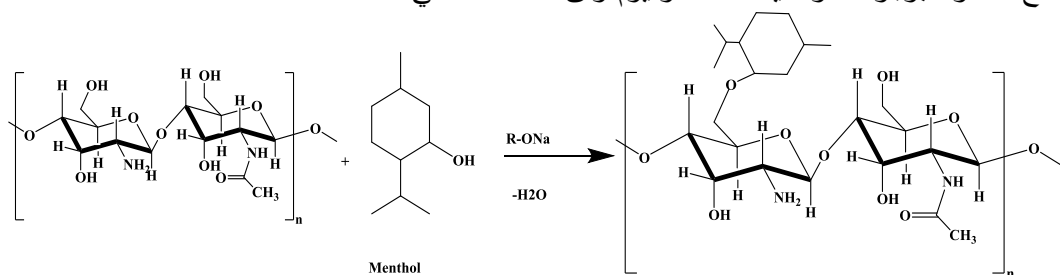
هبتوكسيد الصوديوم



بوتوكسيد الصوديوم

شكل (٣): الألكوكسيدات الصوديوم التي تم تحضيرها .

بعد تحضير الحفازات تم اصطناع مشتق ايتري للكيروزان من خلال تفاعل الكيتوزان مع المنتول بوجود ألكوكسيدات الصوديوم وفق التفاعل الآتي:



تفاعل: (1) تحضير مشتق ايتري للكيروزان من خلال تفاعل الكيتوزان مع المنتول

2-5: ثانياً: تم حساب درجة الإستبدال لنواتج الأيترة مرجعياً وفق العلاقة التالية : [١٤]

$$DS = \frac{nkOH.Mr(RU)}{m_s - Mr(RCO).nKOH}$$

• حيث $nKOH$: عدد المولات الكمي من القلوي المستهلك في تفاعل الإيتير.

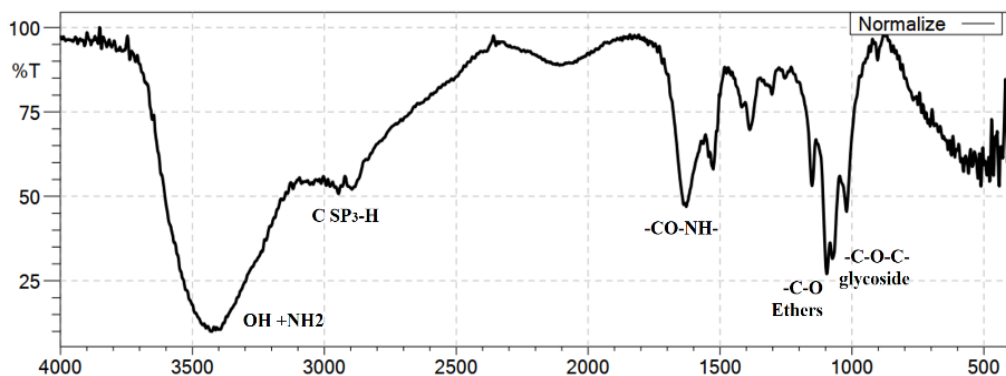
- Mr (RU): الكتلة الجزيئية للوحدة البنائية للبوليمير الداخل في تفاعل الاستبدال.
 - m_s : وزن العينة، Mr (RCO): الوزن الجزيئي للمجموعات الإيثيرية الداخلة.
- فكانت درجة الاستبدال كالتالي :

جدول (١): تأثير الحفاز الأساسي المستخدم على اصطناع المشتق الأيثري للكيتوزان .

هبتوكسيد الصوديوم	بوتوكسيد الصوديوم	بروبوكسيد الصوديوم	الحفاز المستخدم
0.2	0.4	0.7	درجة الاستبدال
75%	88%	90%	المردود
48h	22h	18h	زمن التفاعل

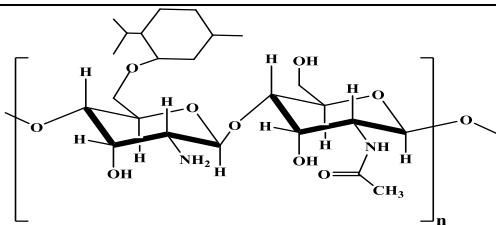
حيث يلاحظ من جدول (١) أفضل حفاز مستخدم هو بروبوكسيد الصوديوم من حيث درجة الاستبدال و المردود و زمن التفاعل.

تم تحديد بنية المركب الناتج باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة حيث يوضح الشكل طيف الأشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل .

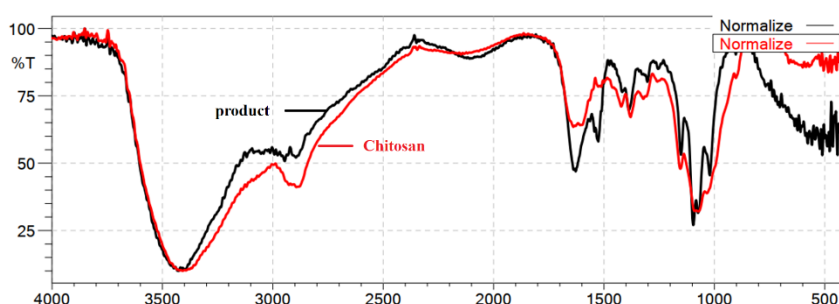


شكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل.

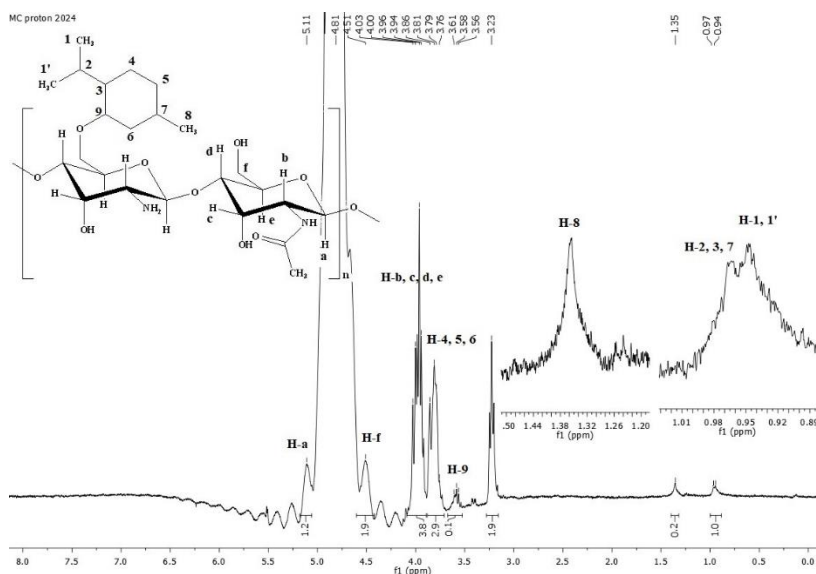
جدول (٢): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر.

							
C-O ethers	C-O-C الرابطة الغلوكوزيدية	N-H انحناء الأمين الأولي	C-O امتطاط	C _{sp3} H	C=O Amide	-NH ₂ -OH	الزمرة الوظيفية
1095	1151	1525	1074	2883	1637	3400	الإمتطاط الموافق Cm ⁻¹

كما يلاحظ من مقارنة طيفي كلاً من الكيتوزان والكيتوزان المعدل إنزياح في قيمة الإمتصاص العائدة للرابطة الأيتيرية دلالة على حصول إرتباط على البوليمر .



شكل (5) : طيف المقارنة أشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل مع الكيتوزان
كما تم إجراء طيف الطنين النووي البروتوني ¹H-NMR للتأكد من حصول الإرتباط ،
حيث يوضح الشكل التالي:



شكل (6): طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر المحضر (400 MHz, D_2O , $\delta_{\text{TMS}} 0$ ppm).

يوضح الجدول (٣): الآتي تفسير الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للنتاج :

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	NO.
أليفاتية	0.94(m)	H -1,1'
أليفاتية	0.97(m)	H - ,2 ,3,7
أليفاتية	3.76 (m)	H -4 ,5 ,6
أليفاتية	1.35 (s)	H -8
أليفاتية	3.58 (m)	H -9
سكرية	3.86 (m)	H -b,c,d,e
سكرية	4.51(s)	H – f

سلسلة العلوم الأساسية روان عميش د. رشدي مدور د. محمد كيشي	مجلة جامعة حمص المجلد ٤٧ العدد ٢ عام ٢٠٢٥	
سكرية	5.11(s)	H – a

3-5: ثالثاً: دراسة الخصائص الفيزيائية للمنتج المحضر:

تم تحضير محلول من ناتج التفاعل السابق للناتج المحضر بتركيز 0.01gr/10ml بعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية تم قياس درجة الكثافة من خلال تحديد وزن حجم مُحدد بدقة من المحلول السابق ، إضافة إلى تحديد درجة العكارة باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يوضح الجدول الآتي قيم بعض الخصائص الفيزيائية التي تم تحديدها .

الجدول (٤) : التالي يظهر نتائج دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب المحضر والكيترولان

من حيث	الكيترولان	منتول بروبوكسيد	منتول بوتوكسيد	منتول هبتوكسيد
الكثافة (gr/ml)	1.3413	1.3121	1.3090	1.2898
درجة العكارة (NTU)	176	12	32	52

يلاحظ من قيم الجدول السابق إلى أن قيم الكثافة للمحاليل المحضرة للمشتقات أقل من قيم الكثافة للمحلول المحضر للكيترولان كمادة أولية ويعمل ذلك لصعوبة تغلغل جزيئات المذيب بين السلاسل البوليمرية للكيترولان التي تشكل روابط هيدروجينية قوية فيما بينها بينما في المشتقات المحضرة تكون عدد الروابط الهيدروجينية أقل وبنفس الطريقة ليتم درجة العكارة .

4-5: رابعاً: تم دراسة بعض الخصائص الحرارية للبوليمر المحضر :

سجلت منحنيات التحليل الحراري الوزني TGA للبوليمر المحضر باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني وكانت شروط القياس كالآتي :

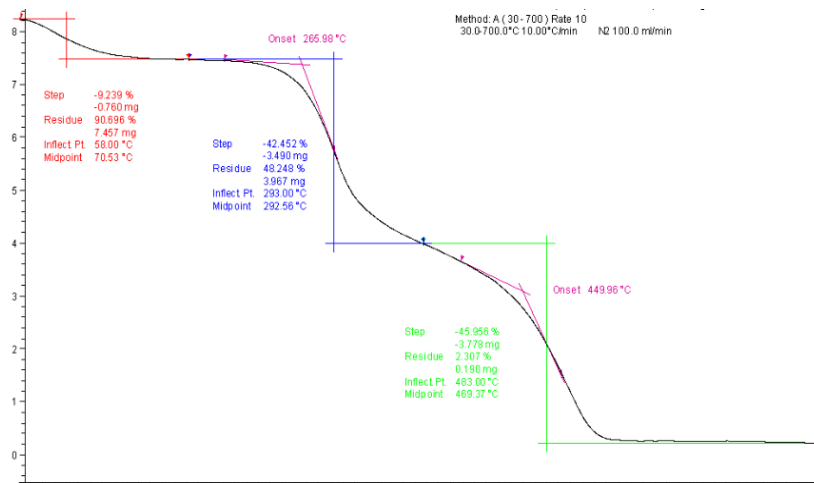
١. كتلة عينة تتراوح بين (4-8) mg

٢. المجال الحراري تتراوح بين (30-600 °C)

٣. سرعة مسح الحراري (10 °C)

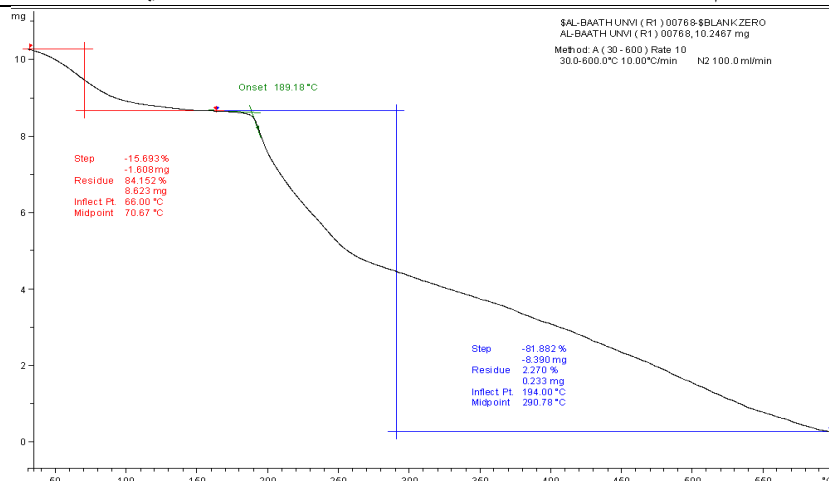
حيث تم باستخدام منحنيات التحليل الحراري الوزني TGA للمركبات المحضرة تعين الثبات الحراري لها ومقارنتها مع المادة الأولية .

يبين الشكل التالي منحنيات التحليل الحراري الوزني للكيتوزان والمركب المحضر، حيث يظهر في هذا المنحني ثلاث مناطق للخسارة الوزنية .



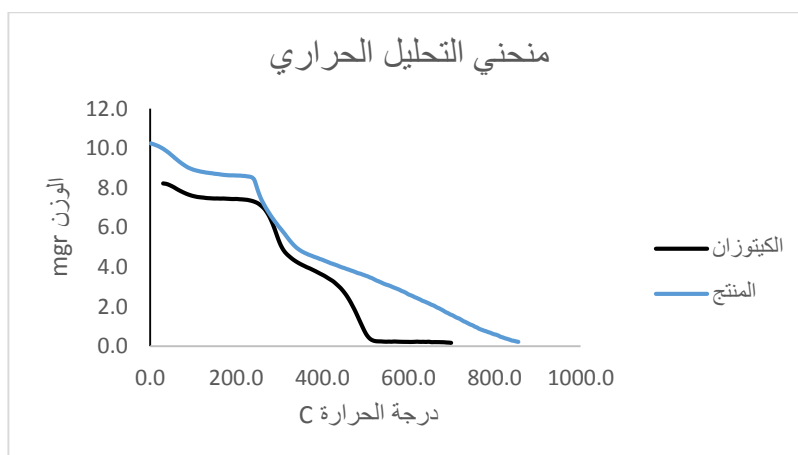
شكل (7): التحليل الحراري الوزني للكيتوزان

يظهر في هذا المنحني عدة مناطق لخسارة الوزن الناتجة عن الحرارة ، المنطقة الأولى : عند الدرجة ٧٠،٥٣°C حيث توافق خسارة في وزن العينة قدره ٩،٢٤% وتعود لوجود الرطوبة في العينة ، أما المنطقة الثانية: عند الدرجة ٢٩٢،٥٦ °C حيث توافق خسارة كبيرة في وزن العينة قدره ٤٢،٤٥ % وتعود هذه المنطقة لتفكك الكيتوزان نتيجة الحرارة ، أخيراً المنطقة الثالثة :فوق درجة حرارة ٣٠٠ °C حيث توافق هذه الدرجة تقحم المركب واحتراقه وبالتالي خسارة ماتبقى من وزن البوليمير .



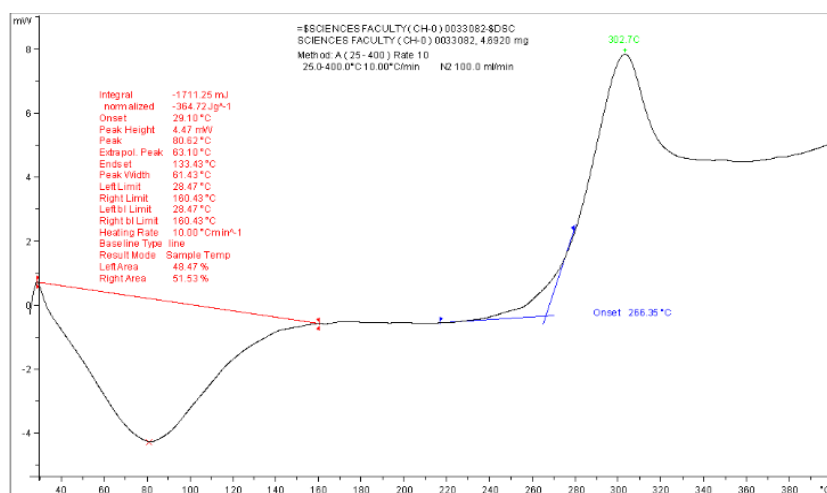
شكل (8): التحليل الحراري الوزني للمركب المحضر.

المنطقة الأولى : عند الدرجة 70.67°C حيث توافق خسارة في وزن العينة قدرها 15.69 وتعود لوجود الرطوبة في العينة ، أما **المنطقة الثانية :** عند الدرجة 290.78°C حيث توافق خسارة كبيرة في وزن العينة قدرها 81.88 وتعود هذه المنطقة لتفكك الكيتوزان نتيجة الحرارة ، أخيراً **المنطقة الثالثة :** فوق درجة حرارة 300°C حيث توافق هذه الدرجة تفحم المركب واحتراقه وبالتالي خسارة ماتبقى من وزن البوليمير .



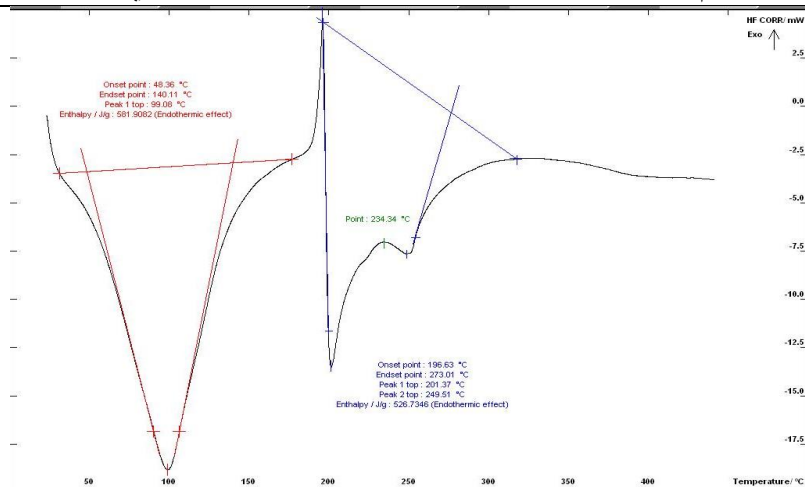
شكل (9): تراكم التحليل الحراري الوزني للكيتوزان والمركب المحضر

يلاحظ من شكل (9) للمنحني البياني تراكم كل من TGA للكيتوزان والمركب المحضر انخفاض في درجة تفكك المشتق المحضر مقارنة بالكيتوزان مما يدل على سهولة تحليله . كما سجلت أيضاً منحنى المسح الحراري التفاضلي DSC لكل من الكيتوزان و للبوليمير المحضر باستخدام جهاز المسح الحراري الوزني كما في الشكل الآتي :



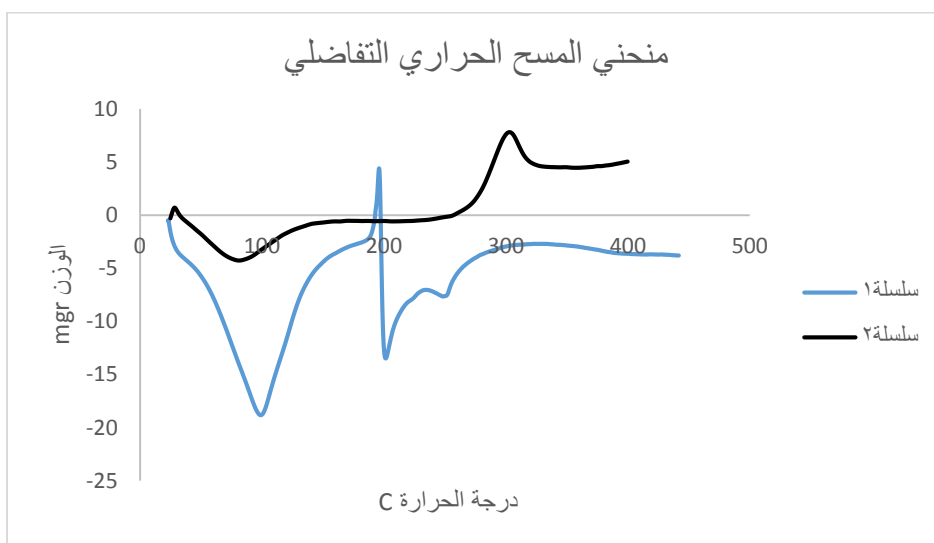
شكل (10): المسح الحراري التفاضلي للكيتوزان

يلاحظ من شكل شكل (10) قمة سالبة ناشئة للحرارة عند الدرجة 80.62 °C تعود إلى التخلص من الرطوبة الموجودة داخل العينة، كما يلاحظ قمة أخرى موجبة ماصة للحرارة عند الدرجة 302.7 °C عائدة إلى تفحم البوليمير (الكيتوزان) .



شكل (11): المسح الحراري التفاضلي للمركب المحضر.

يلاحظ من شكل (11) قمة الأولى سالبة ناشرة للحرارة عند الدرجة 99.08°C عائدة إلى التخلص من الرطوبة الموجودة داخل العينة، كما يلاحظ قمة ثانية موجبة ماصة للحرارة عند الدرجة 234°C عائدة إلى تفكك الرابطة الأيتيرية بين الكيتوزان والمنتول وقمة ثالثة موجبة عند الدرجة $249,51^{\circ}\text{C}$ عائدة لبدء تقحم البوليمير (المشتق المحضر).



شكل (12): تراكم المسح الحراري التفاضلي للمركب المحضر والكيتوزان .

يلاحظ من شكل (12) ظهور قمة موجبة عند الدرجة 234°C عائدة إلى تفكك الرابطة الأيترية بين الكيتوزان والمنتول لم تكن موجودة بالكيتوزان ، كما يلاحظ انخفاض درجة الحرارة بدء التفحم للمشتق المحضر مقارنة مع الكيتوزان بمقدار $53,19^{\circ}\text{C}$ - ويعلل ذلك لإنخفاض الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية .

٦- الإستنتاجات :

- تم اصطناع مشتق إيتري للكيتوزان وذلك من خلال تفاعل غول طبيعي (المنتول) مع الكيتوزان ، وتم توصيف المشتق المحضر باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة.
- تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية "درجة العكارة، الكثافة" لمحاليل المائية للمركب المحضر ومقارنته مع المحلول المائي المحمض للكيتوزان .
- تم دراسة حفازات أساسية مختلفة لتحديد أعلى درجة استبدال للمشتق المحضر حيث تبين نتيجة الدراسة أن أعلى درجة استبدال للزمرة الوظيفية في السلسلة البوليميرية للكيتوزان كانت عند استخدام بروبيوكسيد الصوديوم .
- تم دراسة التوصيف الحراري من خلال إجراء المسح الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني للمشتق المحضر ومقارنته مع الكيتوزان حيث تبين نتيجة الدراسة أن ظهور قمة موجبة عند الدرجة 234°C عائدة إلى تفكك الرابطة الأيترية بين الكيتوزان والمنتول لم تكن موجودة بالكيتوزان ، كما يلاحظ انخفاض درجة الحرارة بدء التفحم للمشتق المحضر مقارنة مع الكيتوزان بمقدار $53,19^{\circ}\text{C}$ - ويعلل ذلك لإنخفاض الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية .
- نوصي بدراسة مشتقات بوليميرية سكرية أخرى كونها غير سامة وقابلة للتحلل الحيوي .
- نوصي بدراسة أغوال طبيعية أخرى في تخضير مشتقات أخرى للكيتوزان باستخدام الشروط التي تم التوصل إليها في دراستنا .

-
- [1] Huang Q, Yu H, Ru Q. Bioavailability and delivery of nutraceuticals using nanotechnology. Journal of food science. 2010 Jan;75(1):R50-7.).
- [2] Abdelhafid Karrat ,Aziz Amine ,Recent advances in chitosane – based electrochemical sensors and biosensors-07ISSUE2(2020)66-93.
- [3] Agnihotri SA, Mallikarjuna NN, Aminabhavi TM. Recent advances on chitosan-based micro-and nanoparticles in drug delivery. Journal of controlled release. 2004 Nov 5;100(1):5-28.
- [4] Fatma youcefi, Effet bio préservateur du chitosane à des substances proteique antimicrobiennes dans le cas des produits marins , l'obtention du titre de Docteur en sciences , de l'université de Mostaganem (2015).
- [5]CEDRIC D,JULIE.,2019 -Modification of Chitosan for the Generation of Functional Derivatives, ,University Clermont Auvergne,1sted ,Ferrand, France. Pag 33.
- [6]-TOMAS J,CARLOS H,JESUS R,2018-An Overview of the Chemical Modification of Chitosan and Their advantages .Green Materials ,Volume 6, Issue GMAT4, Universidad de Guanajuato, 1st ed,Salvatierra,Mexico.pag 131-142.
- [7]YINGQI M,WENQIANG T,ZHANYONG G ,2018-Synthesis Characterization, and Antifungal Property of Hydroxypropyltrimethyl Ammonium Chitosan Halogenated Acetates .1sted, Marine Drugs/Volume16 /Issue315 .www.mdpi.com,pag14 .
- [8] Mi Y, Tan W, Zhang J, Wei L, Chen Y, Li Q, Dong F, Guo Z. Synthesis, characterization, and antifungal property of hydroxypropyltrimethyl ammonium chitosan halogenated acetates. Marine Drugs. 2018 Sep 5;16(9):315.

- [9] Bellouti Fatima , Hadj Djilani Soumeiya ,preparation de chitosane à partir des carapaces de crevette: étude et caractérisations, Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention d'un diplôme de Master ,université Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2018).
- [10] Lin X, Gong X, Ruan Q, Xu W, Zhang C, Zhao K. Antimicrobial application of chitosan derivatives and their nanocomposites. Current Medicinal Chemistry. (2023) May 1;30(15):1736-55.
- [11] Kankariya Y, Chatterjee B. Biomedical Application Of Chitosan And Chitosan Derivatives: A Comprehensive Review. Current Pharmaceutical Design. (2023) May 24.
- [12] Bellouti Fatima , Hadj Djilani Soumeiya ,preparation de chitosane à partir des carapaces de crevette: étude et caractérisations, Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention d'un diplôme de Master ,université Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2018).
- [13] Chandran K, Nithya R, Sankaran K, Gopalan A, Ganesan V. Synthesis and characterization of sodium alkoxides. Bulletin of Materials Science. 2006 Apr;29:173-9.
- [14] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Systematics of Cellulose Functionalization:Section 4.1–4.1.4*, vol. 2. 1998

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل التنسوري الناطق

د. منتجب الحسن^٢

غيث صالح^١

ملخص البحث:

وضوع البحث هو النموذج الرياضي لجسم مرن غير متماثل المناحي (Anisotropic) ومتجانس (Homogeneous)، ومعتبر البنية الجزيئية ويعاني من انفعالات قوة مرنة وانفعالات عزم مرنة، صغيرتين، في إطار المرونة الخطية، التحريكية، الدقيقة، مركزية التناظر، المترابطة مع الحرارة المعممة، حيث الفرق بين درجة الحرارة المطلقة والطبيعية صغير، وقانون التوصيل الحراري السائد هو قانون Maxwell (1867)، عوضاً من قانون Fourier في التوصيل الحراري، وهذا ما يقود إلى توصيل حراري زائدي بسرعة موجية منتهية وزمن استرخاء واحد [1=3]. هذا السلوك الترموديناميكي المعمم تمت دراسته بالمعنى التقليدي من قبل الباحثين Lord و Shulman (1967) [3]، حيث يرمز للجسم بالرمز (L-S). أما بالمعنى الدقيق فقد تمت مناقشته في [1,2] (1986-1992) من قبل الباحثين Kaliski و Nowacki من أجل الجسم الدقيق مركزي التناظر، والمتجانس ومتماثل المناحي.. في [10]، تم استنتاج الشكل التنسوري الناطق والصامد للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية Lam الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$) (اختصار: Nowacki-Kaliski) المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط B محدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 . في البحث، أولاً سنعرض بشكل مختصر ما يلزمنا من نتائج البحث [10]. بعدها سنستنتج معادلات الإجهادات والتدفق الحراري، من ثم سنوجد الشكلين التنسوريين الناطقين في النظام الاحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق الترموديناميكي المعمم المعتبر بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ وبلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$. أخيراً سننهى البحث باقتراح عدد من المسائل للمناقشة.

^١ طالب دكتوراه في الرياضيات التطبيقية - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

^٢ أستاذ في الرياضيات التطبيقية - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

الكلمات المفتاحية: المرونة الحرارية الدقيقة ومركزية التناظر، المعممة يرمن استرخاء واحد، مبدأ انحفاظ طاقة الجسم الدقيق المرن والترموديناميكي المعمم ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$)، بالشكل التنسوري الناطق ديكارتيّاً بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ وبلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$.

The Cartesian tensorial forms of the energy balance for the $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ microscopic generalized thermodynamical body in terms of $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ and $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$

Gaith Saleh [†]

Prof.Dr. Mountajab Al-Hasan [‡]

Abstract

This paper relates to the mathematical linear model of generalized thermoelastic, homogeneous and anisotropic body, with microscopic structure and small elastic force and couple strains, subjected to generalized temperature field, within the linear generalized coupled micropolar and centro-symmetric thermoelasticity, in which the difference between the absolute and natural temperatures is small and the Maxwell heat conduction law (1867) is valid instead of the classical Fourier one, that leads to hyperbolic heat conduction equation with finite wave speed and one relax time [1-3]. In the classical sense ‘such a generalized thermodynamical behavior was proposed firstly by Lord and Shulman (1967) [3], for which the body shortly called $(\mathcal{L}-S)$. The homogeneous and isotropic case of the micropolar and centro-symmetric generalized thermoelasticity, was proposed by Kaliski and Nowacki [1986-1992] [1,2]. In [10], for the cartesian coordinate system ‘and in the invariance form, authors derive the tensorial mathematical traditional and Lamé models of the general case of the micropolar centro-symmetric generalized thermoelastic $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ body, which in special case was discussed by Kaliski and Nowacki [1,2].

In paper, firs, we shortly introduce the necessary results of [10]. Next, we derive the stress-heat flux tensorial equations for the considerable microscopic $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ body in the cartesian coordinate

[†] PhD. Student at Department of Mathematics-Faculty of Science-Al-Baath University.

[‡] Professor in Applied Mathematics at Department of Mathematics-Faculty of Science-Al-Baath University.

Key Word: The Generalized Micropolar and Centrosymmetric Thermoelasticity with one Relaxion Time, The Energy Balance Lows for the Generalized $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ Micropolar Body in the Cartesian Tensorial Forms in Terms of $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ and $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$.

system. Then, for the considerable microscopic $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ body, we derive the Cartesian tensorial forms of the energy balance law in terms of $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \vartheta\}$ and $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$. Finally, we end the paper by proposing some problems for discussing.

1. مقدمة:

تعتبر النظرية التقليدية (الخطية) للمرونة الحرارية (Carlson, 1972) نقطة الانطلاق لنظريات أخرى معقدة، تشمل: المرونة اللزجة الحرارية، والمرونة الحرارية مع انتشار، والمرونة الكهرومغناطيسية الحرارية، والمرونة الحرارية بسرعات موجية منتهية. ظهرت نظرية المرونة المعقدة بزمان استرخاء واحد كنتيجة إجراء تعديل على معادلة التوصيل الحراري، الكلاسيكية، حيث اقترح Maxwell (1867) هذا التعديل في إطار نظرية الغازات، من ثم Cattaneo (1948) في إطار التوصيل الحراري في الجسم القاسي، من ثم العديد من الباحثين، أبرزهم Lord و Shulman (1967) [3] في إطار الجسم القابل للتشوه.

في [3] تمت مناقشة الأسس والنموذج الرياضي للجسم الترموديناميكي المعمم $(L-S)$ بزمان استرخاء واحد، ذلك في النظام الاحداثي الديكارتي. في [1,2] (1986-1992)، تمت مناقشة الأسس وبعض معادلات النموذج الرياضي الترموديناميكي المعمم ودقيق الاستقطاب ومركزي التناظر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، ذلك في الحالة الخاصة التي يكون فيها الجسم متجانس ومتماثل المناحي. في [10]، تم استنتاج الشكلين التيسوريين الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي والصامد للأسس الترموديناميكية المعقدة ولعملية Lam الترموديناميكية المعقدة للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط B محدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 .

2. هدف وأهمية البحث:

أولاً: يهدف البحث إلى إيجاد الشكلين التيسوريين الناطقين في النظام الاحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ الطاقة للجسم الدقيق الترموديناميكي المعمم المعتبر بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \vartheta\}$ وبلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$.

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التتسوري الناطق

ثانياً: أما أهمية البحث فتكمن بالآتي. إن مبدأي انحفاظ الطاقة للجسم الدقيق الترموديناميكي المعمم المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بزمّن استرخاء واحد، بشكلهما التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي يمكن أن يسمحا بكتابة الحل التحليلي لمسألة الجسم المعتبر على شكل صيغة Green.

3. طرق لبحث:

سنعتمد تعميم الطريقة المستخدمة في [3] ، في إيجاد الشكّلين التتسوريين الناطقين في النظام الاحداثي الديكارتي بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ وبلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ ، لمبدأي انحفاظ الطاقة للجسم الترموديناميكي المعمم الدقيق المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بزمّن استرخاء واحد، حيث الجسم متجانس، وغير متماثل المناحي، ويشغل في لحظة البدء، منطقة B بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 . لهذا الغرض نعرض فيمايلي نتائج البحث [10] ، المتمثلة بالشكل التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية Lam الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط B محدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 .

الشكل التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية Lam الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط B محدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 :

توطئة: نفترض أن جميع الأدلة اللاتينية $i, j, k, \dots$ تأخذ القيم 1, 2, 3 ، وسنعتمد رموز Einstein في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 ، ولكن $Ox_1 x_2 x_3$ جملة إحداثية ديكارتية قائمة، ومباشرة، وعطالية، وقاعدتها هي (e_1, e_2, e_3) . إن العملية الترموديناميكية المعممة الدقيقة المرنة، ومركزية التناظر للجسم $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، توصف من خلال مجموعة المقاطع التتسورية $\{\mathbf{u}, \boldsymbol{\phi}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mu}, \mathcal{G}, \boldsymbol{\eta}, \mathbf{q}\}$ ، حيث $\mathbf{u}, \boldsymbol{\phi}$ مقطعان متجهيان، مستقلان يمثلان فيزيائياً، على الترتيب، حقل الإزاحات، وحقل التوجهات، أيضاً: $\boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\kappa}$ مقطعان تتسوريان من المرتبة الثانية، وغير متناظران، وهما على الترتيب،

حقل الانفعالات وحقل الانفعالات الدقيقة، و σ, μ مقطعان تنسوريان من المرتبة الثانية، وغير متناظران، وهما على الترتيب، حقل الاجهادات وحقل الاجهادات الدقيقة، كما أن: $\theta = \theta - \theta_0$ ، حيث θ مقطع الحرارة المطلقة في الجسم وهو مقطع سلمي، و θ_0 درجة حرارة الحالة الطبيعية للجسم^٢، (مقدار ثابت موجب)، أخيراً q, η ، على الترتيب هما مقطع الأنثروبية في الجسم وهو مقطع سلمي، ومقطع التدفق الحراري وهو مقطع متجهي. فإذا رمزنا بـ $0, \infty[$ و $0, \infty[$ بـ A^+ و $0, \infty[$ بـ A^- ، فيمكن أن تمثل الحقول السابقة في $B \times A$ ، في النظام الإحداثي الديكارتي e_i ، بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} u &= \hat{u}_i e_i, \quad \varphi = \hat{\varphi}_i e_i, \quad q = \hat{q}_i e_i, \\ \gamma &= \hat{\gamma}_{ij} e_i \otimes e_j, \quad \kappa = \hat{\kappa}_{ij} e_i \otimes e_j, \\ \sigma &= \hat{\sigma}_{ij} e_i \otimes e_j, \quad \mu = \hat{\mu}_{ij} e_i \otimes e_j, \end{aligned} \quad (3.1)$$

حيث المصفوفات: $\hat{u}_i, \hat{\varphi}_i, \hat{q}_i$ في الطرف الأيمن للعلاقة الأولى والثانية في (3.1)، على الترتيب تمثل مصفوفتي المركبات في القاعدة الديكارتية e_i ، لكل من مقطع الإزاحات u ومقطع التوجهات φ ومقطع التدفق الحراري q ، المصفوفتان $\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}$ الموجودتان في الطرف الأيمن للعلاقيتين الرابعة والخامسة في (3.1) غير متناظرتان، وتمثلان، على الترتيب، مصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري γ ، ومصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري κ ، أخيراً المصفوفتان $\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}$ الظاهرتان في الطرف الأيمن للعلاقيتين السادسة والسابعة في (3.1) غير متناظرتان، وتمثلان، على الترتيب، مصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري σ ومصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري μ . إن مجموعة المقاطع التنسورية السابقة مجهولة، ويقابها المقاطع التنسورية، المعلومة التالية في $B \times A$ ؛ وهي: مقطعا القوة الحجمية والعزم الحجمي، المتجهين:

$$X = \hat{X}_i e_i, \quad Y = \hat{Y}_i e_i \quad (3.2)$$

ومقطع كمية الحرارة في الجسم والمتشكلة في وحدة الحجم ووحدة الزمن: r وهو مقطع سلمي.

^٢ الحالة الطبيعية للجسم الترموديناميكي المعمم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، هي الحالة التي ينعدم فيها كلاً من مقطع الأنثروبية η والمقاطع التنسورية: σ, μ و γ, κ والمقطع المتجهي q .

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \vartheta\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

تعريف 1. (السلوك الترموديناميكي المعمم بزمّن استرخاء واحد $t_0 > 0$ للجسم الدقيق-K) $(\mathcal{N})$:

ندعو مجموعة المقاطع التيسورية المجهولة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \vartheta, \eta, \hat{q}_i\}$ والتي تحقق في $B \times A$ ، العلاقات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (3.3)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{\hat{u}}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\hat{\phi}}_i, \quad (3.4)$$

$$\theta \dot{\eta} = -\hat{q}_{i,i} + r - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\hat{q}}_i, \quad (3.5)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jik\ell}^{\kappa \theta q} \hat{\gamma}_{k\ell} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q} \vartheta, \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma \theta q} \hat{\kappa}_{k\ell}, \quad (3.6)$$

$$\eta = \hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q} \hat{\gamma}_{ji} + \frac{c_\gamma}{\theta_0} \vartheta, \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\hat{q}}_i + \frac{\hat{q}_i \theta_{,i}}{\theta} \leq 0, \quad (3.8)$$

$$\hat{d}_{ji}^{\gamma \kappa \theta} = \frac{t_0}{\theta_0} \hat{\lambda}_{ji}, \quad (3.9)$$

$$\psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) = \frac{1}{2} \hat{a}_{jik\ell}^{\kappa \theta q} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{k\ell} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma \theta q} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{k\ell} \quad (3.10)$$

$$- \hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q} \hat{\gamma}_{ji} \vartheta + \frac{t_0}{2\theta_0} \hat{\lambda}_{ji} \hat{q}_j \hat{q}_i - \frac{c_\gamma}{2\theta_0} \vartheta^2,$$

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j}, \quad (3.11)$$

ندعوها بالسلوك الترموديناميكي المعمم بزمّن استرخاء واحد للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، والمتوافقة الحمل الترموديناميكي الحجمي المعمم (المعطى) $\{\hat{X}_i, \hat{Y}_i, r\}$.

في العلاقات (3.11)-(3.3)، الرمز L هو مؤثر اشتقاقى معطى بالعلاقة:

$$L := 1 + t_0 \partial / \partial t; \quad t_0 > 0 \quad (3.13)$$

وهنا الثابت الموجب t_0 يدعى بزمّن الاسترخاء، وفي العلاقات (3.13)-(3.3)، رمز الفاصلة الدليلية يدل على المشتق الجزئي بالنسبة لمتحولات الموضع؛

رمز النقطة يدل على المشتق الجزئي $f_{,i} \equiv \partial_i f = \frac{\partial f}{\partial X_i}$ ،
الزمني؛ $\dot{f} \equiv \partial_t f = \frac{\partial f}{\partial t}$ ، الرمزان J, ρ ، على الترتيب يدلان على مقطع الكثافة
الحجمية للجسم ومقطع العطالة الدورانية للجسم المعتبر، وهما مقداران ثابتان نظراً لأن
الجسم متجانس، ϵ_{ijk} هو تنسور Levi-Chivit النسبي من المرتبة الثالثة، بالوزن $w = \frac{1}{2}$
[6,7]، كما أن المعاملات:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{\gamma}_{kl}}(0,0,\theta_0,0), \quad \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \hat{\kappa}_{kl}}(0,0,\theta_0,0), \\ \hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{q}_j \partial \hat{q}_i}(0,0,\theta_0,0), \quad \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} = - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \theta}(0,0,\theta_0,0), \end{aligned} \quad (3.14)$$

حيث المعاملات $\hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية^٤، ثابتة الانفعال الدقيق κ ،
وثابتة التدفق الحراري q ، المعاملات $\hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية، ثابتة
الانفعال γ ، وثابتة التدفق الحراري q ، كذلك المعاملات $\hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta}$ محسوبة في ظروف
إيزوتيرمية، ثابتة الانفعال γ وثابتة الانفعال الدقيق κ ، المعاملات $\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q}$ محسوبة
في ظروف ثابتة التدفق q وثابتة الانفعال الدقيق κ ، وعلى مرحلتين؛ الأولى ثابتة
الانفعال γ والثانية إيزوتيرمية، وهنا تمثل المعاملات $\hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q}$ ، $\hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q}$ ، $\hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta}$ ، على
الترتيب، المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الرابعة، والتي أيضاً تليها
المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الرابعة، أما الأخيرة فهي المركبات الديكارتية
لمقطع تنسوري من المرتبة الثانية، وتحقق هذه المركبات الخواص التناظرية التالية:

$$\hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q} = \hat{a}_{klji}^{\kappa\theta q}, \quad \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q} = \hat{c}_{klji}^{\gamma\theta q}, \quad \hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta} = \hat{d}_{ij}^{\gamma\kappa\theta}, \quad (3.15)$$

الكميات $\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q}$ تمثل مصفوفة المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الثانية، غير
متناظر. في العلاقتين (3.5)–(3.8)، الرمز $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i}\right)_{\gamma\kappa\theta}$ ، أن المقدار $\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i}$ محسوب في
ظروف إيزوتيرمية، ثابتة الانفعال γ وثابتة الانفعال الدقيق κ . في (3.9)، الرموز $\hat{\lambda}_{ji}$ تمثل

^٤ العملية الإيزوتيرمية (Isothermal Process) هي العملية التي تكون فيها: $\theta = 0$.

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

مصفوفة المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من الدرجة الثانية، متناظر؛ وهو يدعى مقطع
المقاومة الحرارية بزمّن استرخاء واحد t_0 للجسم المرن الدقيق ومركزي التناظر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ،
وهي تحقق أيضاً العلاقة:

$$\hat{\lambda}_{ji} = (\hat{k}_{ji})^{-1}, \quad \hat{\lambda}_{ij} \hat{q}_i \hat{q}_j > 0, \quad (3.16)$$

حيث الرموز $\hat{k}_{ij}$ الظاهرة في (3.11) و (3.16) تدل على المركبات الديكارتية لمقطع
التوصيل الحراري $\mathbf{k}$ ، وهي تحقق:

$$\hat{k}_{ij} = \hat{k}_{ji}, \quad \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_i \mathcal{G}_j > 0, \quad (3.17)$$

أخيراً، في العلاقتين: (3.7) و (3.10)، الرمز c_γ هو مقدار ثابت موجب، يمثل الحرارة
النوعية للجسم المرن الدقيق ومركزي التناظر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، خلال تشوه ثابت γ .
ملاحظة 1. [10]: واضح أن النظام (3.3)-(3.17) الذي يصف السلوك
الترموديناميكي المعمم للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، المتوافق في $B \times A$ مع الحمول
الترموديناميكية المعلومة $\{\hat{X}_i, \hat{Y}_i, r\}$ ، هو نظام معقد، فعادةً ما نقوم باختصار هذا النظام
إلى نظام يحتوي أقل عدد ممكن من المقاطع التنسورية المجهولة. فعلى سبيل المثال، بحذف
مقطع الأنتروبية η من هذا النظام، نجد أن السلوك الترموديناميكي المعمم يوصف من
خلال مجموعة المقاطع التنسورية $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \mathcal{G}, \hat{q}_i\}$ ، والمحكومة بدورها
في $B \times A$ بواسطة نظام المعادلات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (3.18)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{\hat{u}}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\hat{\phi}}_i, \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) &= \frac{1}{2} \hat{a}_{jikl} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{kl} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jikl} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} \\ &\quad - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \mathcal{G} + \frac{1}{2} \hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta} \hat{q}_j \hat{q}_i - \frac{c_\gamma}{2\theta_0} \mathcal{G}^2, \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$-\hat{q}_{i,i} + r - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma\kappa\theta} \hat{q}_i = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} + c_\gamma \dot{\mathcal{G}}, \quad (3.21)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{kl} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \mathcal{G}, \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{kl}, \quad (3.22)$$

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} , \quad (3.23)$$

ملاحظة 2. [10]: أيضاً النظام (3.23)-(3.18) الذي يصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم الدقيق ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$)، المتوافق في $B \times A$ مع الحمول الترموديناميكية المعلومة $\{ \hat{X}_i, \hat{Y}_i, r \}$ ، هو نظام معقد، ويمكن تبسيطه بالشكل التالي. باهمال الحد الثالث في الطرف الأيسر للمعادلة (3.21) (وهذا ممكن بسبب صغره)، عندئذ لا يوجد داعي للعلاقة (3.20)، وعندئذ يوصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم المرن الدقيق ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$) من خلال مجموعة المقاطع التنسورية $\{ \hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \vartheta, \hat{q}_i \}$ والمحكومة بدورها في $B \times A$ بواسطة نظام المعادلات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k , \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j} , \quad (3.24)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{u}_i , \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\phi}_i , \quad (3.25)$$

$$-\hat{q}_{i,i} + r = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \dot{\gamma}_{ji} + c_\gamma \dot{\vartheta} , \quad (3.26)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q} \hat{\gamma}_{kl} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \vartheta , \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q} \hat{\kappa}_{kl} , \quad (3.27)$$

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} , \quad (3.28)$$

معادلة التوصيل الحراري الزائدية، المعممة بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$) [10]: نحصل عليها من العلاقتين (3.26) و (3.28) (بعد تطبيق المؤثر L على طرفي (3.26))، حيث نحصل على المعادلة التالية المحققة في $B \times A$:

$$c_\gamma L \dot{\vartheta} + \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} L \dot{\gamma}_{ji} = (\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} + L r$$

أو:

$$(\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} - c_\gamma L \dot{\vartheta} - \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} L \dot{\gamma}_{ji} = - L r$$

أو:

$$(\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} - c_\gamma (\dot{\vartheta} + t_0 \ddot{\vartheta}) - \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} L \dot{\gamma}_{ji} = - L r \quad (3.30)$$

تمثل (3.29) أو (3.30) معادلة التوصيل الحراري الزائدية المعممة بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المعتبر ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$).

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

نموذج *Lame* الرياضي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$)
[10]: نحصل على هذا النموذج الرياضي من خلال حذف مجموعة الحقول
 $\{\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ من العلاقات (3.24)-(3.28)، حيث نحصل على المعادلات
التالية المحققة في $B \times A^+$

$$\begin{aligned} & [\hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} (\hat{u}_{\ell,k} - \epsilon_{nkl} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \mathcal{G}]_{,j} - \rho \ddot{u}_i = -\hat{X}_i, \\ & \epsilon_{ijk} [\hat{a}_{jkm\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} (\hat{u}_{\ell,m} - \epsilon_{nml} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{jk}^{\gamma\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \mathcal{G}] + \\ & + (\hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\phi}_{\ell,k})_{,j} - J \ddot{\hat{\phi}}_i = -\hat{Y}_i, \\ & (\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j})_{,i} - c_\gamma L \dot{\mathcal{G}} - \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} L (\dot{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \dot{\hat{\phi}}_k) = -Lr, \end{aligned} \quad (3.31)$$

يُضاف إلى ذلك الشروط الحدية والابتدائية التالية.

الشروط الابتدائية في B :

$$\hat{u}_i(.,0) = \hat{u}_{i0}, \quad \dot{\hat{u}}_i(.,0) = \dot{\hat{u}}_{i0} \quad \text{in } B, \quad (3.34)$$

$$\hat{\phi}_i(.,0) = \hat{\phi}_{i0}, \quad \dot{\hat{\phi}}_i(.,0) = \dot{\hat{\phi}}_{i0} \quad \text{in } B, \quad (3.35)$$

$$\mathcal{G}(.,0) = \mathcal{G}_0, \quad \dot{\mathcal{G}}(.,0) = \dot{\mathcal{G}}_0 \quad \text{in } B, \quad (3.36)$$

حيث المقاطع التنسورية الناطقة: $\{\hat{u}_{i0}, \dot{\hat{u}}_{i0}, \hat{\phi}_{i0}, \dot{\hat{\phi}}_{i0}, \mathcal{G}_0, \dot{\mathcal{G}}_0\}$ مفروضة في B ,

الشروط الحدية على $\partial B \times A$:

$$\hat{u}_i = \hat{u}'_i, \quad \hat{\phi}_i = \hat{\phi}'_i \quad \text{on } \partial B_1 \times A, \quad (3.37)$$

$$\left. \begin{aligned} & [\hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} (\hat{u}_{\ell,k} - \epsilon_{nkl} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \mathcal{G}] \hat{n}_j = \hat{p}'_i, \\ & \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\phi}_{\ell,k} \hat{n}_j = \hat{m}'_i, \end{aligned} \right\} \text{on } \partial B_2 \times A, \quad (3.38)$$

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}' \quad \text{on } \partial B_3 \times A, \quad (3.39)$$

$$-\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \hat{n}_i = q' \quad \text{on } \partial B_4 \times A, \quad (3.40)$$

حيث:

$$\partial B = \partial B_1 \cup \partial B_2 = \partial B_3 \cup \partial B_4, \quad (3.41)$$

$$\partial B_1 \cap \partial B_2 = \partial B_3 \cap \partial B_4 = \Phi, \quad (3.42)$$

والمقاطع التنسورية الناطقة $\{\hat{u}'_i, \hat{\phi}'_i, \hat{p}'_i, \hat{m}'_i, \mathcal{G}', q'\}$ مفروضة، و $\hat{n}_i$ المركبات الديكارتية لمقطع الواحدة المتجهي $\mathbf{n}$ على السطح ∂B ، والموجه نحو خارج ∂B .
تعريف: ندعو المقاطع التنسورية الناطقة: $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ (النتائج)، المحققة للمعادلات الترموديناميكية المعممة (3.31)، وللشروط الابتدائية (3.36)–(3.34) والشروط الحدية (3.42)–(3.37)، ندعوها بسلوك Lame الترموديناميكي المعمم في $B \times A$ للجسم الدقيق مركزي التناظر ($k-N$)، والمتوافق مع الحمول الترموديناميكية المفروضة (المسببات):
(3.43) $\{\hat{X}_i, \hat{Y}_i, r, \hat{u}_{i0}, \hat{u}_{i0}, \hat{\phi}_{i0}, \hat{\phi}_{i0}, \mathcal{G}_0, \mathcal{G}_0, \hat{u}'_i, \hat{\phi}'_i, \hat{p}'_i, \hat{m}'_i, \mathcal{G}', q'\}$

4. النتائج والمناقشة:

ملاحظة ١. في التعريف ١،، باهمال الحد الثالث في الطرف الأيمن للمعادلة (3.5) (وهذا ممكن بسبب صغره)، ومن باستخدام العلاقة $\theta \cong \theta_0$ في الطرف الأيسر لنفس العلاقة، عندئذ يبقى التعريف صحيح في حالة عدم ذكر (3.8)–(3.10)، وعندها يوصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم المرن الدقيق ($\mathcal{K}-\mathcal{N}$) من خلال مجموعة المقاطع التنسورية المجهولة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \mathcal{G}, \eta, \hat{q}_i\}$ ، والمحكمه بدورها في $B \times A$ بواسطة نظام المعادلات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (4.1)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{\hat{u}}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\hat{\phi}}_i, \quad (4.2)$$

$$\theta_0 \dot{\eta} = -\hat{q}_{i,i} + r, \quad (4.3)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{k\ell} - \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \mathcal{G}, \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jik\ell}^{\mathbf{Y}\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{k\ell}, \quad (4.4)$$

$$\eta = \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} + \frac{c_{\mathbf{Y}}}{\theta_0} \mathcal{G}, \quad (4.5)$$

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j}, \quad (4.6)$$

إذا فرضنا، الآن أن كل من $\hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}}$ و $\hat{c}_{jik\ell}^{\mathbf{Y}\theta\mathbf{q}}$ من قابل للقلب، وأن:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{jik\ell} &= (\hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}})^{-1}, \quad \hat{C}_{jik\ell} = (\hat{c}_{jik\ell}^{\mathbf{Y}\theta\mathbf{q}})^{-1}, \\ \hat{\alpha}_{ji} &= \hat{A}_{jik\ell} \hat{\eta}_{k\ell}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}}, \quad c_{\sigma} = c_{\mathbf{Y}} + \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \hat{\alpha}_{ji} \end{aligned} \quad (4.7)$$

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ و $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ بالشكل
التتسوري الناطق

فينتج عن ذلك وعن العلاقة الأولى في (3.16)، أن (4.6)–(4.1) تأخذ الشكل
المكافئ التالي في $B \times A$:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (4.8)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{u}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\phi}_i, \quad (4.9)$$

$$\theta_0 \dot{\eta} = -\hat{q}_{i,i} + r, \quad (4.10)$$

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{A}_{jik\ell} \hat{\sigma}_{k\ell} + \hat{\alpha}_{ji} \mathcal{G}, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{C}_{jik\ell} \hat{\mu}_{k\ell}, \quad (4.11)$$

$$\eta = \hat{\alpha}_{ji} \hat{\sigma}_{ji} + \frac{c_{\sigma}}{\theta_0} \mathcal{G}, \quad (4.12)$$

$$\mathcal{G}_{,i} = -\hat{\lambda}_{ij} L \hat{q}_j, \quad (4.13)$$

في (4.7) تمثل $\hat{A}_{jik\ell}$ جدول المركبات الديكارتية للمقطع التتسوري من المرتبة الرابعة **A** الذي يسمى بمقطع المطاوعة للجسم المعتبر، $\hat{C}_{jik\ell}$ تمثل جدول المركبات الديكارتية للمقطع التتسوري من المرتبة الرابعة **B** والذي يسمى بمقطع المطاوعة الدقيقة للجسم المعتبر، $\hat{\alpha}_{ji}$ تمثل مصفوفة المركبات الديكارتية لمقطع تتسوري من المرتبة الثانية غير متناظر في الحالة العامة، يدعى بمقطع التمدد الحراري للجسم المعتبر. الرمز c_{σ} يدعى بالحرارة النوعية للجسم المرن الدقيق ومركزي التناظر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، خلال مقطع إجهاد ثابت σ .

أما المعادلات (3.24)–(3.28)، فتأخذ الشكل المكافئ التالي في $B \times A$:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (4.14)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{u}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\phi}_i, \quad (4.15)$$

$$-\hat{q}_{i,i} + r = \theta_0 \hat{\alpha}_{ji} \hat{\sigma}_{ji} + c_{\sigma} \dot{\mathcal{G}}, \quad (4.16)$$

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{A}_{jik\ell} \hat{\sigma}_{k\ell} + \hat{\alpha}_{ji} \mathcal{G}, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{C}_{jik\ell} \hat{\mu}_{k\ell}, \quad (4.17)$$

$$\mathcal{G}_{,i} = -\hat{\lambda}_{ij} L \hat{q}_j, \quad (4.18)$$

من أجل استنتاج الشكل التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتى، لمبدأ انحفاظ طاقة الجسم المعتبر، يلزمنا فيمالي استنتاج الشكل التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتى، لمعادلات الاجهادات والتدفق الحراري لهذا الجسم المدروس.

1.4 معادلات الاجهادات والتدفق الحراري للجسم المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ ، بالشكل التتسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتى:

للحصول على هذه المعادلات نحذف المقاطع التتسورية $\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta$ من المعادلات (4.14)-(4.18)، فنحصل بعد عدة عمليات على المعادلات التالية في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned} (\rho^{-1} \hat{\mathcal{R}}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{\mathcal{M}}_k - \hat{\mathcal{A}}_{j i k l} \ddot{\sigma}_{kl} + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{q}_{k,k} &= c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{r}, \\ (J^{-1} \hat{\mathcal{M}}_i)_{,j} - \hat{\mathcal{C}}_{j i k l} \ddot{\mu}_{kl} &= 0, \\ (c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k})_{,i} - \hat{\lambda}_{ij} L \dot{q}_j + (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\sigma}_{kl})_{,i} &= (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \end{aligned} \quad (4.19)$$

أو:

$$\begin{aligned} (\rho^{-1} \hat{R}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{M}_k - \hat{\mathcal{A}}_{j i k l} \ddot{\sigma}_{kl} + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{q}_{k,k} &= \\ = -(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} + \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{r}, \\ (J^{-1} \hat{M}_i)_{,j} - \hat{\mathcal{C}}_{j i k l} \ddot{\mu}_{kl} &= -(J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j}, \\ (c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k})_{,i} - \hat{\lambda}_{ij} L \dot{q}_j + (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\sigma}_{kl})_{,i} &= (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \end{aligned} \quad (4.20)$$

حيث:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_i &= \hat{R}_i + \hat{X}_i, \hat{\mathcal{M}}_i = \hat{M}_i + \hat{Y}_i, \hat{R}_i = \hat{\sigma}_{ji,j}, \hat{M}_i = \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j}, \\ \hat{\mathcal{A}}_{j i k l} &= \hat{A}_{j i k l} - c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{ji} \hat{\alpha}_{kl} \end{aligned}$$

وبما أن:

$$\epsilon_{kji} \epsilon_{kmn} = \delta_{jm} \delta_{in} - \delta_{jn} \delta_{im} \quad (4.21)$$

فتأخذ المعادلات (4.20) الشكل التالي في $B \times A^+$:

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

$$\begin{aligned} & (\rho^{-1} \hat{R}_i)_{,j} - J^{-1} (2 \hat{\sigma}_{[ji]} + \epsilon_{kji} \hat{\mu}_{m k, m}) - \hat{\mathcal{A}}_{jikl} \ddot{\sigma}_{kl} + \\ & + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{q}_{k, k} = -(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} + \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{r}, \\ & (J^{-1} \hat{M}_i)_{,j} - \hat{C}_{jikl} \ddot{\mu}_{kl} = -(J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j}, \\ & (c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k, k})_{,i} - \hat{\lambda}_{ij} L \dot{q}_j + (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\sigma}_{kl})_{,i} = (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \end{aligned} \quad (4.22)$$

ندعو المعادلات (4.19) أو المعادلات (4.20) أو المعادلات (4.22) ندعوها بالشكل
التنسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي لمعادلات الاجهادات والتدفق الحراري
للجسم الدقيق المعتبر (K-N).

2.4 الشكل التنسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ طاقة
الجسم الدقيق المعتبر (K-N) بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$:

لأجل إيجاد هذا الشكل التنسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي، ننطلق من مجموعة
المعادلات (3.24)-(3.28)، بعد تطبيق المؤثر L ، على المعادلات (3.24)-(3.27)، أي
ننطلق من مجموعة المعادلات:

$$\check{\gamma}_{ji} = \check{u}_{i, j} - \epsilon_{kji} \check{\phi}_k, \quad \check{\kappa}_{ji} = \check{\phi}_{i, j}, \quad (4.23)$$

$$\check{\sigma}_{ji, j} + \check{X}_i = \rho \check{u}_i, \quad \epsilon_{ijk} \check{\sigma}_{jk} + \check{\mu}_{ji, j} + \check{Y}_i = J \check{\phi}_i, \quad (4.24)$$

$$-\check{q}_{i, i} + \check{r} = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q} \dot{\gamma}_{ji} + c_{\gamma} \dot{\mathcal{G}}, \quad (4.25)$$

$$\check{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jik\ell}^{\kappa \theta q} \check{\gamma}_{k\ell} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q} \check{\mathcal{G}}, \quad \check{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma \theta q} \check{\kappa}_{k\ell}, \quad (4.26)$$

$$\check{q}_i = -\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{, j}, \quad (4.27)$$

حيث الرمز $\check{f} = L f$ ،

وذلك باتباع مايلي:

بضرب طرفي المعادلة الأولى في (4.24) بـ $\check{u}_i$ والمعادلة الثانية في (4.24) بـ $\check{\phi}_i$
من ثم بالاستفادة من خواص الاشتقاق الجزئي نجد:

$$(\dot{\hat{u}}_i \ddot{\sigma}_{ji}),_j - \dot{\hat{u}}_{i,j} \ddot{\sigma}_{ji} + \dot{\hat{u}}_i \ddot{X}_i = \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial t} \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{u}}_i, \quad (4.28)$$

$$\ddot{\sigma}_{ji} \epsilon_{kji} \dot{\hat{\phi}}_k + (\dot{\hat{\phi}}_i \ddot{\mu}_{ji}),_j - \dot{\hat{\phi}}_{i,j} \ddot{\mu}_{ji} + \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{Y}_i = \frac{1}{2} J \frac{\partial}{\partial t} \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\phi}}_i,$$

بجمع العلاقتين السابقتين، من ثم بالاستفادة من العلاقات (4.23)، نحصل على العلاقة التالية:

$$(\dot{\hat{u}}_i \ddot{\sigma}_{ji}),_j + (\dot{\hat{\phi}}_i \ddot{\mu}_{ji}),_j - \dot{\hat{\gamma}}_{ji} \ddot{\sigma}_{ji} - \dot{\hat{\kappa}}_{ji} \ddot{\mu}_{ji} + \dot{\hat{u}}_i \ddot{X}_i + \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{Y}_i = \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial t} \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{u}}_i + \frac{1}{2} J \frac{\partial}{\partial t} \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\phi}}_i \quad (4.29)$$

بمكاملة طرفي العلاقة السابقة تكاملاً حقيقياً في B ، من ثم باستخدام مبرهنة التفرق [6]، نحصل على العلاقة التالية:

$$\int_{\partial B} \dot{\hat{u}}_i \ddot{\sigma}_{ji} \hat{n}_j da + \int_{\partial B} \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{\mu}_{ji} \hat{n}_j da + \int_B (\dot{\hat{u}}_i \ddot{X}_i + \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{Y}_i) dv = \int_B (\dot{\hat{\gamma}}_{ji} \ddot{\sigma}_{ji} + \dot{\hat{\kappa}}_{ji} \ddot{\mu}_{ji}) dv + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\rho \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{u}}_i + J \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\phi}}_i) dv \quad (4.30)$$

لكن ينتج عن (4.26) وعن العلاقتين الأولى والثانية من العلاقات التناظرية أن (3.15):

$$\dot{\hat{\gamma}}_{ji} \ddot{\sigma}_{ji} + \dot{\hat{\kappa}}_{ji} \ddot{\mu}_{ji} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q} \ddot{\gamma}_{ji} \ddot{\gamma}_{k\ell} + \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q} \ddot{\kappa}_{ji} \ddot{\kappa}_{k\ell}) - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta: \kappa q} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} \ddot{g} \quad (4.31)$$

فبتعويض (4.31) في (4.30)، نحصل على العلاقة التالية:

$$\int_{\partial B} \dot{\hat{u}}_i \ddot{\sigma}_{ji} \hat{n}_j da + \int_{\partial B} \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{\mu}_{ji} \hat{n}_j da + \int_B (\dot{\hat{u}}_i \ddot{X}_i + \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{Y}_i) dv = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\hat{a}_{jik\ell}^{\kappa\theta q} \ddot{\gamma}_{ji} \ddot{\gamma}_{k\ell} + \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta q} \ddot{\kappa}_{ji} \ddot{\kappa}_{k\ell} + \rho \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{u}}_i + J \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\phi}}_i) dv - \int_B \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta: \kappa q} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} \ddot{g} dv \quad (4.32)$$

ولكن بتعويض (4.27) في (4.25)، نجد:

$$(\hat{k}_{ij} \ddot{g}_{,j}),_i + \ddot{r} = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta: \kappa q} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} + c_\gamma \ddot{g} \quad (4.33)$$

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

أو:

$$\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} \dot{\check{\gamma}}_{ji} = -\frac{1}{\theta_0} [c_\gamma \dot{\check{\mathcal{G}}} - (\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j})_{,i} - \check{r}] \quad (4.34)$$

بالتالي:

$$\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} \dot{\check{\gamma}}_{ji} \check{\mathcal{G}} = -\frac{1}{\theta_0} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} c_\gamma \check{\mathcal{G}}^2 - (\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \check{\mathcal{G}})_{,i} + \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \check{\mathcal{G}}_{,i} - \check{r} \check{\mathcal{G}} \right] \quad (4.35)$$

ينتج الآن (4.35) وعن تعريف المؤثر L وعن تناظر $\hat{k}_{ij}$ أن:

$$\begin{aligned} \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} \dot{\check{\gamma}}_{ji} \check{\mathcal{G}} = & -\frac{1}{\theta_0} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} c_\gamma \check{\mathcal{G}}^2 + \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i} + \frac{t_0}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i}) \right. \\ & \left. - \check{r} \check{\mathcal{G}} - (\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \check{\mathcal{G}})_{,i} \right] \end{aligned} \quad (4.36)$$

بمكاملة طرفي العلاقة السابقة (4.36)، تكاملاً حجبياً في B ، من ثم باستخدام مبرهنة التفرق، نحصل على العلاقة التالية:

$$\begin{aligned} \int_B \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} \dot{\check{\gamma}}_{ji} \check{\mathcal{G}} \, dv = & -\frac{1}{\theta_0} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B c_\gamma \check{\mathcal{G}}^2 \, dv + \frac{t_0}{2} \frac{d}{dt} \int_B \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i} \, dv + \right. \\ & \left. + \int_B \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i} \, dv - \int_{\partial B} \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \check{\mathcal{G}} \hat{n}_i \, da - \int_B \check{r} \check{\mathcal{G}} \, dv \right] \end{aligned} \quad (4.37)$$

أخيراً، بتعويض (4.37) في (4.32)، نجد:

$$\begin{aligned} \int_{\partial B} \dot{\check{u}}_i \check{\sigma}_{ji} \hat{n}_j \, da + \int_{\partial B} \dot{\check{\phi}}_i \check{\mu}_{ji} \hat{n}_j \, da + \int_B (\dot{\check{u}}_i \check{X}_i + \dot{\check{\phi}}_i \check{Y}_i) \, dv = \\ \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\hat{a}_{jik\ell} \check{\gamma}_{ji} \check{\gamma}_{k\ell} + \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \check{\kappa}_{ji} \check{\kappa}_{k\ell} + \rho \dot{\check{u}}_i \dot{\check{u}}_i + J \dot{\check{\phi}}_i \dot{\check{\phi}}_i) \, dv \\ + \frac{1}{\theta_0} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B c_\gamma \check{\mathcal{G}}^2 \, dv + \frac{t_0}{2} \frac{d}{dt} \int_B \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i} \, dv + \right. \\ \left. + \int_B \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \mathcal{G}_{,i} \, dv - \int_{\partial B} \hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \check{\mathcal{G}} \hat{n}_i \, da - \int_B \check{r} \check{\mathcal{G}} \, dv \right] \end{aligned} \quad (4.38)$$

أو:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \int_B (\rho \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{u}}_i + J \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\phi}}_i + \hat{a}_{jikl} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} \dot{\hat{\gamma}}_{kl} + \hat{c}_{jikl} \dot{\hat{\kappa}}_{ji} \dot{\hat{\kappa}}_{kl}) dv + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2\theta_0} \int_B c_\gamma \bar{\vartheta}^2 dv + \frac{t_0}{2\theta_0} \int_B \hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} \vartheta_{,i} dv \right] + \frac{1}{\theta_0} \int_B \hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} \vartheta_{,i} dv = \\ & \int_{\partial B} \dot{\hat{u}}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \hat{n}_j da + \int_{\partial B} \dot{\hat{\phi}}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji} \hat{n}_j da + \int_B (\dot{\hat{u}}_i \ddot{X}_i + \dot{\hat{\phi}}_i \ddot{Y}_i) dv + \\ & + \frac{1}{\theta_0} \int_{\partial B} \bar{\vartheta} \hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} \hat{n}_i da + \frac{1}{\theta_0} \int_B \ddot{\vartheta} dv \end{aligned} \quad (4.38)$$

تمثل (4.38) الشكل التتسوري الناطق في النظام الإحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ طاقة الجسم الدقيق المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بلغة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \vartheta\}$.

1.4 الشكل التتسوري الناطق في النظام الإحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ طاقة الجسم الدقيق المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$: لأجل إيجاد هذا الشكل التتسوري الناطق في النظام الإحداثي الديكارتي، ننطلق من جملة المعادلات (4.20)، باتباع مايلي. بضرب طرفي المعادلة الأولى في (4.20) بـ $\dot{\hat{\sigma}}_{ji}$ والمعادلة الثانية في (4.20) بـ $\dot{\hat{\mu}}_{ji}$ والمعادلة الثالثة في (4.20) بـ $\dot{\hat{q}}_i$ ، نحصل على:

$$\begin{aligned} & (\rho^{-1} \hat{R}_i)_{,j} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - \hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} + \\ & + c_\sigma^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{q}}_{k,k} = -(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + \\ & + c_\sigma^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} & (J^{-1} \hat{M}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} - \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl} = -(J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji}, \\ & (c_\sigma^{-1} \hat{q}_{k,k})_{,i} \dot{\hat{q}}_i - \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i L \dot{\hat{q}}_j + (c_\sigma^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl})_{,i} \dot{\hat{q}}_i = (c_\sigma^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i \end{aligned}$$

بجمع المعادلتين الأولى والثانية في (4.39)، وإعادة كتابة المعادلة الثالثة، نجد:

$$\begin{aligned} & (\rho^{-1} \hat{R}_i)_{,j} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + (J^{-1} \hat{M}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \\ & - \hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} - \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl} + c_\sigma^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{q}}_{k,k} = \\ & -(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - (J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} + c_\sigma^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r}, \\ & (c_\sigma^{-1} \hat{q}_{k,k})_{,i} \dot{\hat{q}}_i - \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i L \dot{\hat{q}}_j + (c_\sigma^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl})_{,i} \dot{\hat{q}}_i = (c_\sigma^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i \end{aligned} \quad (4.40)$$

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

وبما أن:

$$(\rho^{-1} \hat{R}_i)_{,j} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} = (\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji})_{,j} - \rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji,j} =$$

$$(\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji})_{,j} - \rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{R}}_i = (\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji})_{,j} - \frac{1}{2} \rho^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \hat{R}_i \hat{R}_i, \quad (4.41)$$

$$\epsilon_{kji} J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\sigma}}_{ji} = J^{-1} \hat{M}_k (\epsilon_{kji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + \dot{\hat{\mu}}_{nk,n}) - J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\mu}}_{nk,n}$$

$$= J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{M}}_k - J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\mu}}_{nk,n} = \frac{1}{2} J^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \hat{M}_k \hat{M}_k - J^{-1} \hat{M}_k \dot{\hat{\mu}}_{nk,n}, \quad (4.42)$$

$$(J^{-1} \hat{M}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} = (J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji})_{,j} - J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji,j}, \quad (4.43)$$

$$(c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k})_{,i} \dot{\hat{q}}_i = (c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_{i,i} =$$

$$(c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - \frac{1}{2} c_{\sigma}^{-1} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{q}_{k,k})^2, \quad (4.44)$$

$$(c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl})_{,i} \dot{\hat{q}}_i = (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_{i,i} \quad (4.45)$$

بتعويض (4.41)-(4.45) في (4.40)، وبلاستفادة من الخاصيتين التناظريتين:

$$\hat{\mathcal{A}}_{jikl} = \hat{\mathcal{A}}_{k\ell ji}, \quad \hat{C}_{jikl} = \hat{C}_{k\ell ji} \quad (4.46)$$

نحصل بعد الاختصار على:

$$(\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji})_{,j} - \frac{1}{2} \rho^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \hat{R}_i \hat{R}_i - \frac{1}{2} J^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \hat{M}_k \hat{M}_k + (J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji})_{,j}$$

$$- \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} + \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl}) + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{q}}_{k,k} =$$

$$- [(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k] \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - (J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r}, \quad (4.47)$$

$$(c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - \frac{1}{2} c_{\sigma}^{-1} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{q}_{k,k})^2 - \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j - \frac{t_0}{2} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j +$$

$$+ (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_{i,i} = (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i$$

أو:

$$\begin{aligned}
 & (\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji})_{,j} + (J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji})_{,j} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho^{-1} \hat{R}_i \hat{R}_i + J^{-1} \hat{M}_k \hat{M}_k + \\
 & + \hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} + \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl}) + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{q}}_{k,k} = \\
 & - [(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k] \dot{\hat{\sigma}}_{ji} - (J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r}, \quad (4.48) \\
 & (c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} + (c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_i)_{,i} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} [c_{\sigma}^{-1} (\hat{q}_{k,k})^2 + t_0 \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j] \\
 & - \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j - c_{\sigma}^{-1} \theta_0 \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_{i,i} = (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i
 \end{aligned}$$

بمكاملة طرفي العلاقتين السابقتين (4.48)، تكاملاً حجمياً في B ، ومن ثم باستخدام مبرهنة التفرق، نحصل على العلاقة التالية:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\partial B} \rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \hat{n}_j da + \int_{\partial B} J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji} \hat{n}_j da - \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\rho^{-1} \hat{R}_i \hat{R}_i + \\
 & + J^{-1} \hat{M}_k \hat{M}_k + \hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} + \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl}) dv + \\
 & + \int_B c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{q}}_{k,k} dv = - \int_B [(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k] \dot{\hat{\sigma}}_{ji} dv \\
 & - \int_B (J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} dv + \int_B c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r} dv, \quad (4.49) \\
 & \int_{\partial B} c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i \hat{n}_i da + \theta_0 \int_{\partial B} c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_i \hat{n}_i da \\
 & - \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B [c_{\sigma}^{-1} (\hat{q}_{k,k})^2 + t_0 \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j] dv \\
 & - \int_B \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j dv - \theta_0 \int_B c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_{i,i} dv = \int_B (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i dv,
 \end{aligned}$$

بجمع العلاقتين السابقتين، بعد ضرب العلاقة الثانية فيهما بـ $\frac{1}{\theta_0}$ ، من ثم بترتيب الحدود نجد:

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغتي $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التسوري الناطق

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\rho^{-1} \hat{R}_i \hat{R}_i + J^{-1} \hat{M}_i \hat{M}_i) dv + \\
 & + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_B (\hat{\mathcal{A}}_{jikl} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} + \hat{C}_{jikl} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \dot{\hat{\mu}}_{kl}) dv + \\
 & + \frac{1}{2\theta_0} \frac{d}{dt} \int_B c_{\sigma}^{-1} (\hat{q}_{k,k})^2 dv + \frac{t_0}{2\theta_0} \frac{d}{dt} \int_B \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j dv + \\
 & + \frac{1}{\theta_0} \int_B \hat{\lambda}_{ij} \dot{\hat{q}}_i \dot{\hat{q}}_j dv = \tag{4.50} \\
 & \int_B \{ [(\rho^{-1} \hat{X}_i)_{,j} - \epsilon_{kji} J^{-1} \hat{Y}_k] \dot{\hat{\sigma}}_{ji} + (J^{-1} \hat{Y}_i)_{,j} \dot{\hat{\mu}}_{ji} \\
 & - c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{ji} \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \dot{r} - \frac{1}{\theta_0} (c_{\sigma}^{-1} r)_{,i} \dot{\hat{q}}_i \} dv \\
 & + \int_{\partial B} (\rho^{-1} \hat{R}_i \dot{\hat{\sigma}}_{ji} \hat{n}_j + J^{-1} \hat{M}_i \dot{\hat{\mu}}_{ji} \hat{n}_j + \\
 & + \frac{1}{\theta_0} c_{\sigma}^{-1} \hat{q}_{k,k} \dot{\hat{q}}_i \hat{n}_i + c_{\sigma}^{-1} \hat{\alpha}_{kl} \dot{\hat{\sigma}}_{kl} \dot{\hat{q}}_i \hat{n}_i) da
 \end{aligned}$$

تمثل (4.50) الشكل التسوري الناطق في النظام الإحداثي الديكارتي لمبدأ انحفاظ طاقة
الجسم الدقيق المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$.

5. الاستنتاجات والمقترحات:

أولاً) الاستنتاجات: استنتجنا الشكلين التسوريين الناطقين في النظام الاحداثي الديكارتي
لمبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق الترموديناميكي المعمم المعتبر $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بلغة
 $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ وبلغة $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$.

ثانياً) المقترحات: يمكن أن نختتم البحث باقتراح ثلاث مسائل للمناقشة، هي الآتية:

المسألة الأولى: مناقشة الشكل التسوري الناطق في نظام احداثي منحني كفي،
للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية Lamé الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق
 $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ المتجانس وغير متماثل المناحي.

المسألة الثانية: مناقشة مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ بلغة $\{u, \varphi, \theta\}$ وبلغة $\{\sigma, \mu, q\}$ ، ذلك بالشكلين التتسوريين الصامد والناطق في نظام إحداثي منحنى كفي.

المسألة الثالثة: مناقشة الشكلين التتسوريين الصامد والناطق في نظام إحداثي منحنى كفي لكل من العملية الترموديناميكية المعممة بزماني استرخاء وسلوك Lame الترموديناميكي المعمم بزماني استرخاء [1,3]، وذلك لأجل الجسم الدقيق $(\mathcal{K}-\mathcal{N})$ المتجانس وغير المتماثل المناحي.

المراجع

- [1]- Kaliski, S. , 1992 - Vibrations and Waves, Part B: Waves, Polish Scientific Publishers PWN Ltd.—Warsaw.
- [2] –Nowacki, W , 1986 - Theory of Asymmetric Elasticity , Warsaw , PWN.
- [3]- Ignaczak, J., Starzewski, M.O., 2010 - Thermoelasticity with Finite Wave Speeds, Oxford University Press Inc., New York.
- [4]- Hetnarski, R.B., Ignaczak, J., Eslami, M.R., Noda, N., Sumi, N., and Tanigawa, Y., 2013 - Theory of Elasticity and Thermal Stresses, Springer Science+Business Media Dordrecht.
- [5] – Hetnarski, R.B., and Ignaczak, J., 2011 - The Mathematical Theory of Elasticity , Second Edition , CRC Press, Taylor & Francis

مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق (K-N) بلغت $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \mathcal{G}\}$ و $\{\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ بالشكل
التنسوري الناطق

Group,6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300,Boca Raton,
FL 33487-2742.

[6]-Heinbockel ,J.H, 1996- Introduction to Tensor Calculus and Continuum Mechanics, Department of Mathematics and Statistics, Old Dominion University.

[7]- Hung Nguyen-Schäfer, 2017 - Tensor Analysis and Elementary Differential Geometry for Physicists and Engineers, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[8]- Alaa Khallouf, 2021-The foundations of the generalized thermoelasticity with one relax time in the invariable tensorial form,Accepted for Publication in August 2021, Journal of Tartous University.

[9] – Mountajab Al-Hasan and Rameh Rajab Deeb , 2022 – The Invariance tensorial forms of the energy balance for the (L-S) thermodynamical body of one relax time in terms of $\{\mathbf{u}, \mathcal{G}\}$ and of $\{\mathbf{S}, \mathbf{q}\}$, Journal of Al-Baath University, Vol.44, Nr.1, p. 79-104.

[10] – Mountajab Al-Hasan and Gaith Saleh,2024 - The foundations of the generalized micropolar and centro-symmetric thermoelasticity with one relax time in the invariable tensorial form, Volume46, Number13, Pages115-146.2024, Journal of Al-Baath University.

تحسين خوارزمية التجميع الـ DBSCAN بالاعتماد على الـ Eps والـ MinPts

إشراف: د. زكريا زكريا

إعداد: كيندا العيسى

جامعة البعث، كلية العلوم، قسم الرياضيات

الملخص

نُقدم في هذا البحث تعديلاً لخوارزمية عنقدة البيانات الـ DBSCAN، والتي تُعتبر من خوارزميات التجميع الأكثر استخداماً، ولكنها تُعاني من بعض المشاكل، حيث أن الخوارزمية لا تقوم بتعيين قيم الثوابت Eps (نصف قطر الجوار) و MinPts (الكثافة) وإنما المستخدم يقوم بإدخاله عشوائياً ودون معرفة مسبقة بالبيانات، لذلك قد يُصبح عدد التكرارات لتنفيذ الخوارزمية كبير، وكذلك التحديد العشوائي لقيم الثوابت قد يؤدي لإعطاء نتائج مختلفة. فُمنّا باقتراح خوارزمية معدلة قادرة على العمل بشكل آلي دون أي تدخل من المستخدم، حيث تعتمد الخوارزمية المعدلة على إيجاد قيمة مناسبة للثابت Eps، وللثابت MinPts ألياً بدلاً من إدخالها من قبل المستخدم.

كما نُقدم في هذا البحث مقارنة بين أداء خوارزمية الـ DBSCAN الأصلية، وخوارزمية الـ DBSCAN المعدلة، حيث استخدمنا عدة معايير لتقييم جودة عملية التجميع (V-measure, Rand Index, Silhouette)، فتمكنا من زيادة دقة التجميع في الخوارزمية المعدلة وتقليل نسبة الضجيج (noise) فيها، كما استخدمنا المعيارين Homogeneity و Completeness لتقييم مدى تماسك وتكامل المجموعات التي تمت تجميعها.

الكلمات المفتاحية: التجميع، خوارزمية الـ DBSCAN، MinPts، Eps، Silhouette، V-measure، Rand Index.

Enhancing the DBSCAN clustering algorithm based on Epsilon and MinPts

Dr. Zakaria Zakaria

Kinda Al-Issa

Albaath University, Faculty of Science, Mathematics Department.

ABSTRACT

In this paper, we introduce a modification of the DBSCAN data clustering algorithm, which is one of the most used clustering algorithms, but it has some problems, As the algorithm does not set the values of the Eps constants and the MinPts density, but the user enters it randomly and without prior knowledge of the data, so the number of iterations to implement the algorithm becomes large, As well as random determination of the values of constants may lead to different results. We proposed a modified algorithm that is able to work automatically without any user intervention. Where the modified algorithm relies on finding a suitable value for the constant Eps (the radius of the neighborhood) and the constant MinPts (density) automatically instead of entering it by the user.

We also present in this research a comparison between the performance of the original DBSCAN algorithm and the modified DBSCAN algorithm, Where we used several criteria to evaluate the quality of the clustering process (V-measure, Rand Index, Silhouette), So we were able to increase the assembly accuracy in the modified algorithm and reduce the noise ratio in it, We also used the criteria Homogeneity and Completeness to assess the coherence and complementarity of the groups that were assembled.

Keywords: Clustering, DBSCAN Algorithm, MinPts , Eps, Silhouette, Rand Index, V-measure.

١. مقدمة:

ظهر علم التنقيب بالبيانات (Data Mining) كتقنية للتحليل والبحث داخل كميات كبيرة من البيانات، وذلك باستخدام تقنيات وأدوات آلية للكشف عن العلاقات بين عناصر البيانات لم يتم كشفها سابقاً واستخراج معلومات مفيدة منها [1].

تُعتبر تجميع البيانات (Data Clustering) واحدة من أهم الأدوات المستخدمة في التنقيب بالبيانات، والتي يتم فيها تجميع البيانات المتشابهة في تجمعات غير معروفة العدد مسبقاً تدعى العناقيد. حيث أن التشابه بين كائنين ضمن تجمع معين أكبر من التشابه بين كائنين ضمن تجمعين مختلفين [1].

تُعتبر خوارزمية الـ DBSCAN من أشهر الخوارزميات المستخدمة في تجميع البيانات إلا أنها تعاني من بعض المشاكل، فإن اختيار قيمة نصف قطر الجوار (Eps) له أهمية كبيرة، حيث أن الخوارزمية لا تقوم بتعيين قيمة نصف قطر الجوار (Eps) وإنما المستخدم يقوم بإدخاله عشوائياً، وقد يؤدي اختيار نصف قطر كبير جداً إلى تجميع غير صحيح (دمج مجموعات مختلفة ومستقلة)، أو أنه لن يكون هناك سوى مجموعة واحدة تحتوي على جميع نقاط البيانات. وقد يؤدي اختيار نصف قطر صغير جداً إلى عدد كبير جداً من المجموعات، ويمكن أن يكون لكل نقطة مجموعة خاصة بها، مما يؤدي إلى تقارب بطيء جداً للخوارزمية.

كما أن الخوارزمية لا تقوم بتعيين الكثافة (MinPts) وإنما المستخدم يقوم بإدخاله بشكل عشوائي، لذلك قد يصبح عدد التكرارات لتنفيذ الخوارزمية كبير، وكذلك التحديد العشوائي لقيم الثوابت قد يؤدي لإعطاء نتائج مختلفة.

٢. دراسة مرجعية:

ظهرت العديد من خوارزميات تجميع البيانات كالـ K-Means والـ Fuzzy C-Means والـ DBSCAN والـ Mean – Shift، ولكن مع هذا الكم الهائل من المعلومات كان لابد من إيجاد آليات لتحسين أداء وفعالية هذه الخوارزميات، وجعلها تعمل بشكل أسرع ودقة عالية، حيث درست الكثير من الأبحاث لتطوير خوارزمية الـ DBSCAN وحل مشاكلها.

قدم [2] طريقة لتحسين خوارزمية الـ DBSCAN وذلك لتقليل الوقت اللازم لعمل الخوارزمية والوصول الى النتائج بشكل أسرع، وذلك عن طريق ايجاد الجيران لكل النقاط بالتوازي باستخدام شجرة الغطاء (Cover Tree)، لكنه يقوم بإدخال نصف القطر والحد الأدنى من النقاط بشكل يدوي. قدم [3] تقنية جديدة تسمى خوارزمية التجزئة الحساسة للمنطقة (locality-sensitive-hashing)، حيث يعتمد مبدأ LSH على تجزئة نقاط البيانات الى كثافات متعددة لتقليل التعقيد الحسابي لخوارزمية الـ DBSCAN، ولكن هنا نحتاج إلى استخدام أسلوب التعلم التجريبي لاكتشاف المعالم المثلى لكل مجموعة بيانات على حدى (نصف القطر، الحد الأدنى من النقاط). قدم [4] خوارزمية تسمى GriDBSCAN، والتي تعمل على تحسين أداء الـ DBSCAN باستخدام تقسيم الشبكة والدمج، حيث يقوم بمعالجة البيانات في الشبكة الصغيرة أولاً، ثم دمج النتائج المعالجة في الشبكة الكبيرة. قدم [5] إطار عمل هجين لخوارزمية الـ DBSCAN مع المنطق الضبابي، حيث أن النسخة المحسنة هي تهجين خوارزمية الـ DBSCAN مع قواعد if-then الضبابية، ولكن الخوارزمية المحسنة تأخذ معلمتين إدخال. قدم [6] خوارزمية قادرة على التعامل مع تباين الكثافة داخل مجموعة معينة (cluster)، وذلك عن طريق حساب متوسط الكثافة بالإضافة إلى تباين مجموعة معينة لأي من الكائنات الأساسية (Core Objects)، حيث تعطي هذه الخوارزمية نتائج محسنة وذلك بعد تجريب عدة قيم لمعاملات الإدخال. قدم [7] خوارزمية جديدة وذلك باستخدام الدالة الغاوسية لحساب كثافة كل نقطة وإيجاد النقاط الأساسية، ولكن بالإضافة الى معلمي الإدخال لخوارزمية الـ DBSCAN فأن الخوارزمية المقترحة تتطلب إدخال معلمة إضافية لحساب الدالة الغاوسية. تم تطبيق الخوارزمية المقترحة لإيجاد أفضل مسار للوصول لموقع معين على الخريطة. قدم [8] طريقة لتحديد نصف القطر بشكل آلي في خوارزمية الـ DBSCAN بدلاً من تحديدها من قبل المستخدم بشكل عشوائي، لكنه لم يتمكن من حل مشكلة التحديد العشوائي لكثافة المجموعات (الحد الأدنى من النقاط في كل مجموعة)، كذلك تم تطبيق خوارزمية الانتشار العكسي لحساب المسافة الإقليدية والذي يحدد التشابه وعدم التشابه بين النقاط. قدم [9] خوارزمية جديدة باستخدام خوارزمية KNN والخوارزمية

الجبينية وبالا اعتماد على مصفوفة الجوار الأقرب تقوم الخوارزمية بتحديد عدة قيم لنصف القطر (Eps) والحد الأدنى من النقاط (MinPts) بدلاً من تحديدها من قبل المستخدم بشكل عشوائي، لكن الخوارزمية المقترحة تكلف الكثير من الوقت لإيجاد مصفوفة المسافة وإيجاد عدة قيم للمعلمات واختيار الأمثل. قدم [١٠] إطار عمل هجين لخوارزمية الـ DBSCAN مع خوارزمية الـ K-median وخوارزمية الجار الأقرب، تقوم الخوارزمية بتحديد نصف القطر (Eps) والحد الأدنى من النقاط (MinPts) بدلاً من تحديدها من قبل المستخدم، ولكن الخوارزمية لا تعطي قيمة واحدة للمعلمات، وإنما يتم إيجاد قائمة من القيم وتجريبها جميعها واختيار الأمثل منها.

٣. مشكلة البحث:

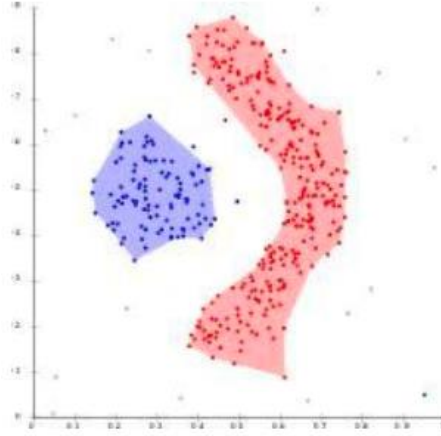
خوارزمية الـ DBSCAN لا تقوم بتعيين قيمة نصف قطر الجوار (Eps) وإنما المستخدم يقوم بإدخاله عشوائياً، كما أن الخوارزمية لا تقوم بتعيين الكثافة (MinPts) وإنما المستخدم يقوم بإدخاله بشكل عشوائي، لذلك قد يصبح عدد نقاط الضجيج في الخوارزمية كبير وبذلك تصبح الخوارزمية أسوأ في التجميع، وكذلك التحديد العشوائي لقيم الثابت قد يؤدي لإعطاء نتائج مختلفة.

٤. الهدف من البحث:

نهض من هذا البحث إلى تحسين خوارزمية الـ DBSCAN وذلك لحل المشاكل التي تعاني منها هذه الخوارزمية. حيث تمكنا من إيجاد طريقة لجعل هذه الخوارزمية تعمل بشكل آلي ودون تدخل من المستخدم، من خلال وضع آلية لتعيين قيمة مناسبة للثابت Eps (نصف قطر الجوار)، وللثابت MinPts (الكثافة) آلياً بدلاً من إدخالها من قبل المستخدم بشكل عشوائي، مما يساهم في تحسين أداء هذه الخوارزمية، وذلك بزيادة دقة التجميع وتقليل نسبة الضجيج (noise) فيها.

٥. خوارزمية الـ DBSCAN [11]:

تُعتبر خوارزمية الـ DBSCAN من الخوارزميات الشائعة في تجميع البيانات، وتعتمد على المسافة والكثافة المتمثلة بعدد النقاط المحيطة بكل نقطة لتجميع النقاط المماثلة في مجموعات. تم تقديمها لأول مرة من قبل Martin Ester و Hans-Peter Kriegel و Xiaowei Xu و Jörg Sander في عام 1996 [12]. وهي اختصار لـ Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise. تأتي أهمية هذه الخوارزمية في قدرتها على تشكيل عناقيد عشوائية ولا يوجد شكل معين لشكل العناقيد، على عكس خوارزمية الـ K-Means التي تشكل عناقيد كروية فقط، كما يوضح الشكل (1):



الشكل (1): يوضح تشكيل عناقيد عشوائية (كروية وغير كروية).

تعتمد خوارزمية الـ DBSCAN على معيارين رئيسيين لتحديد المجموعات (Clusters):

١. Epsilon: هو معيار يحدد مدى النقاط المتجاورة التي يجب تجميعها معاً، ويتم تحديد قيمتها يدوياً من قبل المستخدم.

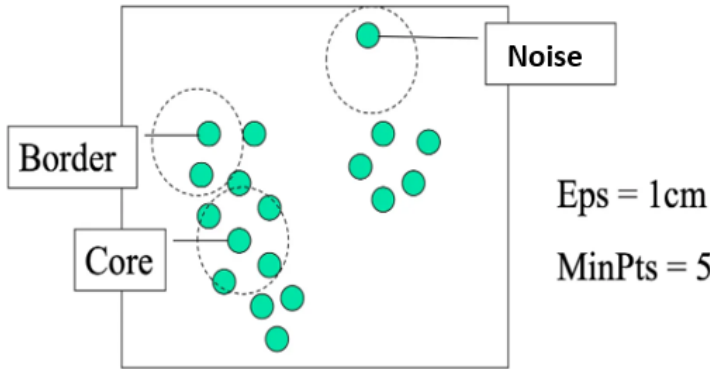
٢. $MinPts$: هو معيار يحدد الحد الأدنى من النقاط التي من الممكن أن توضع داخل

العنقود، ويتم تحديد قيمتها يدوياً من قبل المستخدم.

قبل البدء بشرح هذه الخوارزمية يجب التعرف على بعض الرموز والمفاهيم الأساسية [9]:

- $Eps(\epsilon)$: نصف قطر الجوار.
- $MinPts$: الحد الأدنى من النقاط التي من الممكن أن توضع داخل العنقود.
- D : مجموعة البيانات.
- الجوار Eps للنقطة P : مجموعة النقاط التي تبعد عن P مسافة أصغر أو تساوي Eps يرمز لها بـ $N_\epsilon(p)$ ، حيث $N_\epsilon(p) = \{q \in D \mid dist(p, q) \leq \epsilon\}$.
- الكثافة (Density): هو عدد النقاط التي توجد في جوار النقطة حيث $Density = |N_\epsilon(p)|$.
- النقطة الأساسية (Core Point): هي كل نقطة تحقق $|N_\epsilon(p)| \geq MinPts$.
- النقطة الحدودية (Border Point): هي كل نقطة تحقق $|N_\epsilon(p)| < MinPts$ ، لكن تقع داخل جوار لنقطة أساسية.
- نقطة الضجيج (Noise Point): كل نقطة لا تكون نقطة حدودية أو أساسية هي نقطة ضجيج.

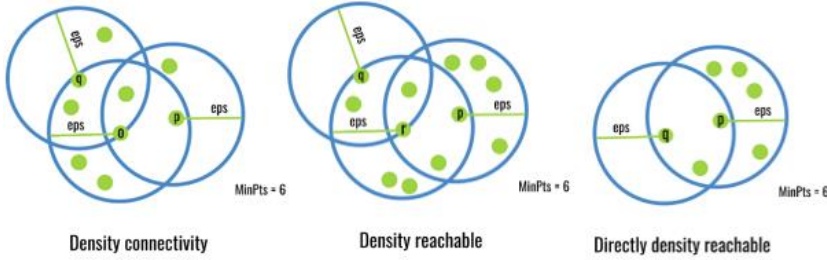
يوضح الشكل (2) مفهوم النقطة الأساسية والنقطة الحدودية ونقطة الضجيج.



الشكل (2): يوضح مفهوم النقطة الأساسية والنقطة الحدودية ونقطة الضجيج.

- قابلية الوصول المباشر للكثافة (Direct density reachability): نقول أن النقطة q يمكن الوصول إليها مباشرة من النقطة p إذا كانت q تقع داخل جوار p ($q \in N_\epsilon(p)$)، و p هي نقطة أساسية $MinPts$ ($|N_\epsilon(p)| \geq MinPts$).
- قابلية الوصول للكثافة (Density reachability): نقول إن النقطة q يمكن الوصول إليها من النقطة p إذا كانت هناك سلسلة من النقاط $p_1, p_2, \dots, p_n$ حيث $p_1 = p$ و $p_n = q$ ، وكانت p_{i+1} قابلة للوصول مباشرة من p_i حيث $1 \leq i \leq n$.
- الاتصال بالكثافة (Density connected): نقول أن النقطة q عبارة عن كثافة متصلة بالنقطة p إذا كانت هناك نقطة o بحيث يكون كل من q و p قابليين للوصول إلى الكثافة من o .

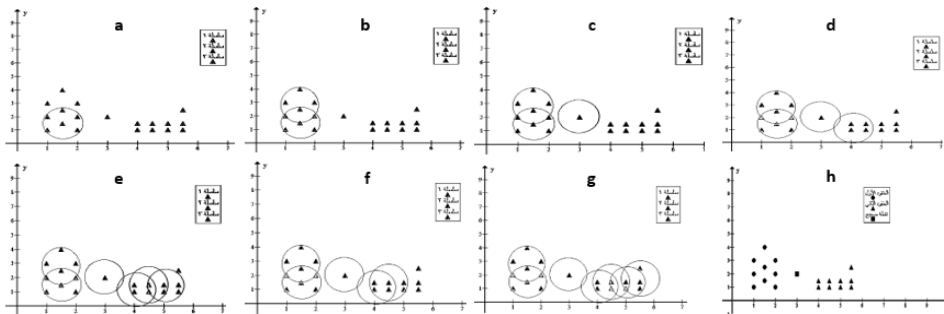
يوضح الشكل (3) مفهوم قابلية الوصول والاتصال بالكثافة.



الشكل (3): يوضح مفهوم قابلية الوصول والاتصال بالكثافة.

- العنقود C : نقول عن المجموعة الغير فارغة C انه عنقود إذا حقق الشرطين:
 - أياً كانت النقطتين p و q من D ، إذا كانت p تنتمي إلى C وكانت النقطة q يمكن الوصول إليها من النقطة p ، فإن q تنتمي إلى C .
 - أياً كانت النقطتين p و q من C ، فإن النقطة q عبارة عن كثافة متصلة بالنقطة p .
- يوضح الشكل (4) طريقة عمل خوارزمية الـ DBSCAN، حيث تعتمد الخوارزمية على تحديد كل نقطة إذا تمت زيارتها او لم تتم زيارتها. تبدأ الخوارزمية مع أي نقطة بيانات ولتكن p

مثلاً والتي لم تتم زيارتها سابقاً، وبعدها يُفحص جوار النقطة P ويُحسب عدد النقاط الموجودة في الجوار ليكن m مثلاً، إذا كان $m \geq MinPts$ (أي نقطة أساسية)، عندها يُشكل العنقود C_1 ويوضع فيه النقطة P وكل النقاط الموجودة في جوار النقطة P ، بالإضافة لذلك توضع النقاط الموجودة في جوار النقطة P بمجموعة لتكن N_1 ، من أجل كل نقطة بيانات موجودة في المجموعة N_1 ، لتكن q مثلاً يتم فحص جوارها إذا كانت نقطة أساسية يضاف جوارها للمجموعة N_1 ، وتوضع النقطة q داخل العنقود C_1 ، وتحذف q من المجموعة N_1 . وإلا لا تضاف نقاط الجوار إلى المجموعة N_1 . ولا يوضع عليها إشارة أنها نقطة ضجيج بشكل مؤقت لأنها من الممكن أن تنتمي لعنقود آخر فيما بعد. وهكذا يتم فحص جميع نقاط البيانات الموجودة في المجموعة N_1 حتى تصبح المجموعة N_1 فارغة. تكرر العملية حتى يتم زيارة كل نقاط البيانات.



الشكل (4): طريقة عمل خوارزمية الـ DBSCAN.

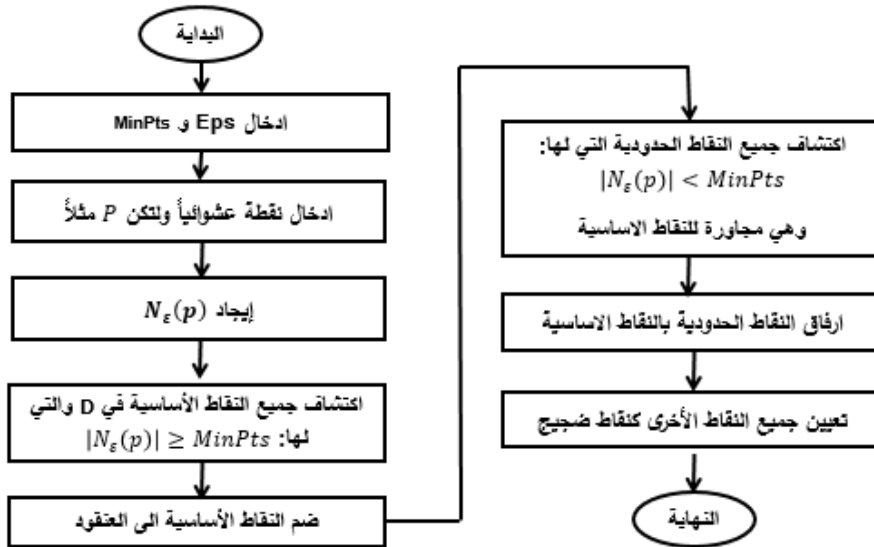
دخل الخوارزمية:

١. مجموعة البيانات D .
 ٢. نصف قطر الجوار Eps .
 ٣. الكثافة $MinPts$.
- خرج الخوارزمية: عدد من العناقيد.

خطوات خوارزمية الـ DBSCAN [13]:

يوضح الشكل (5) مخطط الانسياب الخاص بخوارزمية الـ DBSCAN [14]، حيث تتألف الخوارزمية من الخطوات الآتية:

١. ادخال قيمة لـ Eps و $MinPts$ بشكل عشوائي من قبل المستخدم.
٢. توضع علامة $unvisited$ لكل نقطة بيانات في مجموعة البيانات D . تبدأ الخوارزمية من أي نقطة عشوائياً ولتكن P مثلاً، يوضع عليها علامة $visited$.
٣. إيجاد $N_\epsilon(p)$:
 - (a) إذا كان $|N_\epsilon(p)| \geq MinPts$ ، فإننا نعتبر P نقطة أساسية (Core Point)، عندها يُشكل عنقود C_1 ويوضع فيه النقطة P وكل النقاط الموجودة في جوار النقطة P ، وتوضع النقاط الموجودة في جوار النقطة P بمجموعة N_1 ، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 4.
 - (b) إذا كان $|N_\epsilon(p)| < MinPts$ ، وأحد جيرانها هو نقطة أساسية، فإننا نعتبر P نقطة حدودية (Border Point)، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 6.
 - (c) إذا لم تكن P نقطة حدودية أو أساسية، فإننا نعتبرها نقطة ضجيج، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 6.
٤. من أجل كل نقطة بيانات موجودة في المجموعة N_1 ، لتكن q مثلاً يتم فحص جوارها إذا كانت نقطة أساسية يضاف جوارها للمجموعة N_1 ، وتوضع النقطة q داخل العنقود C_1 ، وتحذف q من المجموعة N_1 . وإلا لا تضاف نقاط الجوار إلى المجموعة N_1 .
٥. تكرار الخطوة 4 حتى تصبح المجموعة N_1 فارغة.
٦. تكرار الخطوات من 1 إلى 6 حتى يتم زيارة جميع نقاط البيانات.



الشكل (5): مخطط انسياب خوارزمية الـ DBSCAN.

مزايا خوارزمية الـ DBSCAN [5]:

١. يمكنها اكتشاف مجموعات بأشكال وأحجام مختلفة.
٢. قوية بالتعامل مع القيم المتطرفة (الشاذة).
٣. لا تطلب تحديد عدد العناقيد مسبقاً.

المشاكل التي تعاني منها خوارزمية الـ DBSCAN [5]:

١. إدخال قيم الثوابت Eps والكثافة MinPts من قبل المستخدم بشكل عشوائي ودون معرفة مسبقة بالبيانات.
٢. تستطيع إيجاد عناقيد ذات احجام واشكال مختلفة، لكنها لا تستطيع إيجاد عناقيد ذات كثافات مختلفة.

٣. في حال وجود مجموعة كبيرة من البيانات، فإنه سيتطلب الكثير من الذاكرة لتخزين معلومات الكائن الأساسي.

٦. الخوارزمية المعدلة:

تتعامل هذه الخوارزمية مع m من الكائنات (النقاط) $N = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ وكل من هذه الكائنات يملك n خاصية (واصفة)، يمثل العدد n بعد الفضاء، حيث أن:

$$x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}) \quad : \quad 1 \leq i \leq m$$

حيث تقوم بتجميع هذه النقاط في عدة عناقيد. تعتمد هذه الخوارزمية على تحديد نصف القطر Eps الذي يجب أن تتواجد فيه الكائنات (النقاط)، وتحديد كثافة النقاط MinPts. إن عملية تحديد الثابت Eps تعتبر الخطوة الأساسية في بعض خوارزميات التجميع كخوارزمية الـ Mountain [15]، وخوارزمية الـ Entropy-Based Fuzzy Clustering [16]، ويتم تحديد هذا الثابت بطرق مختلفة بما يتناسب مع الخوارزمية المستخدمة، وقد قمنا بإيجاد صيغة جديدة لحساب الثابت Eps تتناسب مع خوارزمتنا المعدلة، حيث تمكنا من تحديد قيمة مناسبة لهذا الثابت، ومتوافقة مع الخوارزمية المعدلة، فلحساب هذا الثابت نقوم في البداية بإيجاد مصفوفة الأبعاد D ، وهي مصفوفة مربعة من البعد $(m \times m)$ وعناصرها قيم الأبعاد بين كل كائنين مختلفين، وذلك بالاعتماد على قانون البعد الإقليدي المعطى بالعلاقة (1):

$$d(x_i, x_j) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \dots (1)$$

حيث أن:

$$D_{ij} = d(x_i, x_j) : 1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq m$$

بعد ذلك يتم حساب نصف القطر Eps وفق الخطوات التالية:

i. إيجاد أصغر بعد لكل نقطة من نقاط مجموعة البيانات:

$$\min_i = \min(D_{ij}) : (1 \leq i \leq m). (1 \leq j \leq m)$$

ii. إيجاد المتوسط الحسابي للأبعاد الأصغر لنقاط مجموعة البيانات:

$$\text{mean dist} = \text{mean}(\min_i) ; (1 \leq i \leq m)$$

iii. حساب قيمة الثابت Eps من العلاقة (2):

$$\text{Eps} = \sqrt{\frac{\text{mean dist}}{\log_2(N)}} \dots (2)$$

حبت: N هو عدد الكائنات (النقاط) الموجودة في الفضاء.

بعد حساب الثابت Eps نقوم بحساب الكثافة MinPts وفق الخطوات التالية:

i. إيجاد كثافة كل نقطة من نقاط مجموعة البيانات [2]:

$$P_{i,r} = \sum_{j=1}^m \chi(d_{i,j} \leq r) : 1 \leq i \leq m$$

حيث:

$$\chi(x) = \begin{cases} 1 : & x \text{ is true} \\ 0 : & \text{else} \end{cases}$$

ومنه نجد أن كثافة النقطة هو العدد الكلي من الجيران لهذه النقطة.

ii. إيجاد المتوسط الحسابي لكثافات نقاط مجموعة البيانات:

$$\text{mean densities} = \text{mean}(P_i) ; (1 \leq i \leq m)$$

iii. حساب قيمة الثابت MinPts من العلاقة (3):

$$MinPts = \sqrt{\frac{mean densities}{N}} \dots (3)$$

حبت: N هو عدد الكائنات (النقاط) الموجودة في الفضاء.

بعد حساب قيم الثوابت Eps و $MinPts$ ، تصبح الخوارزمية قادرة على العمل بشكل آلي دون أي تدخل من المستخدم، وبهذا بعد تشغيل الخوارزمية نحصل على عدة تجمعات (عناقيد) في كل منها مجموعة من النقاط المتجاورة.

خطوات الخوارزمية المعدلة:

الدخل: مجموعة من الكائنات تحوي m عنصر $N = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_m\}$ وكل من هذه الكائنات يملك n خاصية (يمثل العدد n بعد الفضاء) والتي يمكن تمثيلها في الفضاء على شكل نقاط حيث:

$$x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}) \quad : \quad 1 \leq i \leq m$$

الخرج: عدد k من العناقيد في كل عنقود عدد من النقاط (الكائنات).

الخطوات:

١. إيجاد قيمة الثابت Eps الذي يمثل نصف قطر الجوار من العلاقة (2).
٢. إيجاد قيمة الثابت $MinPts$ الذي يمثل كثافة النقاط من العلاقة (3).
٣. توضع علامة $unvisited$ لكل نقطة بيانات في مجموعة البيانات D . تبدأ الخوارزمية من أي نقطة عشوائياً ولتكن P مثلاً، يوضع عليها علامة $visited$.
٤. إيجاد $N_\epsilon(p)$.

(a) إذا كان $|N_{\epsilon}(p)| \geq MinPts$ ، فإننا نعتبر P نقطة أساسية (Core Point)، عندها يُشكل عنقود C_1 ويوضع فيه النقطة P وكل النقاط الموجودة في جوار النقطة P ، وتوضع النقاط الموجودة في جوار النقطة P بمجموعة لتكن N_1 ، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 5.

(b) إذا كان $|N_{\epsilon}(p)| < MinPts$ ، وأحد جيرانها هو نقطة أساسية، فإننا نعتبر P نقطة حدودية (Border Point)، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 7.

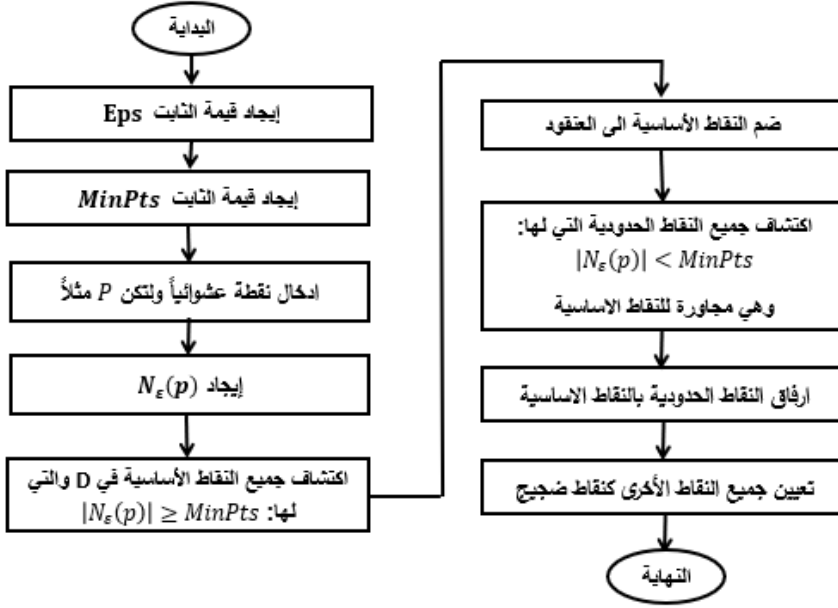
(c) إذا لم تكن P نقطة حدودية أو أساسية، فإننا نعتبرها نقطة ضجيج، ومن ثم يتم الانتقال للخطوة 7.

٥. من أجل كل نقطة بيانات موجودة في المجموعة N_1 ، لتكن q مثلاً يتم فحص جوارها إذا كانت نقطة أساسية يضاف جوارها للمجموعة N_1 ، وتوضع النقطة q داخل العنقود C_1 ، وتحذف q من المجموعة N_1 . وإلا لا تضاف نقاط الجوار إلى المجموعة N_1 .

٦. تكرار الخطوة 5 حتى تصبح المجموعة N_1 فارغة.

٧. تكرار الخطوات من 1 إلى 7 حتى يتم زيارة جميع نقاط البيانات.

يوضح الشكل (6) مخطط الانسياب الخاص بخوارزمية الـ DBSCAN المعدلة.



الشكل (6): مخطط انسياب خوارزمية الـ DBSCAN المعدلة.

٧. النتائج والمناقشة:

1.7 مؤشرات التقييم:

استخدمنا بعض المقاييس لتقييم أداء الخوارزميتين الاصلية والمعدلة، وهي العدد المقدر لعدد المجموعات (number of clusters) والعدد المقدر لنقاط الضجيج (number of noise points) وعدة معايير لتقييم جودة عملية التجميع (V-measure, Rand Index, Silhouette) واستخدمنا المعيارين (Completeness, Homogeneity) لتقييم مدى تجانس وتكامل المجموعات التي تمت تجميعها.

مؤشر Silhouette (SIL) [17] :

يستخدم هذا المعيار لتقييم نتائج التجميع، حيث يعبر عن مدى تشابه كائن مع مجموعته الخاصة بالمقارنة مع المجموعات الأخرى. مؤشر الـ Silhouette يعطى بالعلاقة (4):

$$SIL = \frac{1}{n} \sum_{x \in X} \frac{b(x) - a(x)}{\max(a(x), b(x))} \dots (4)$$

حيث أن:

$$a(x) = \frac{1}{n_k - 1} \sum_{x_c \in C_k} d(x, x_c)$$

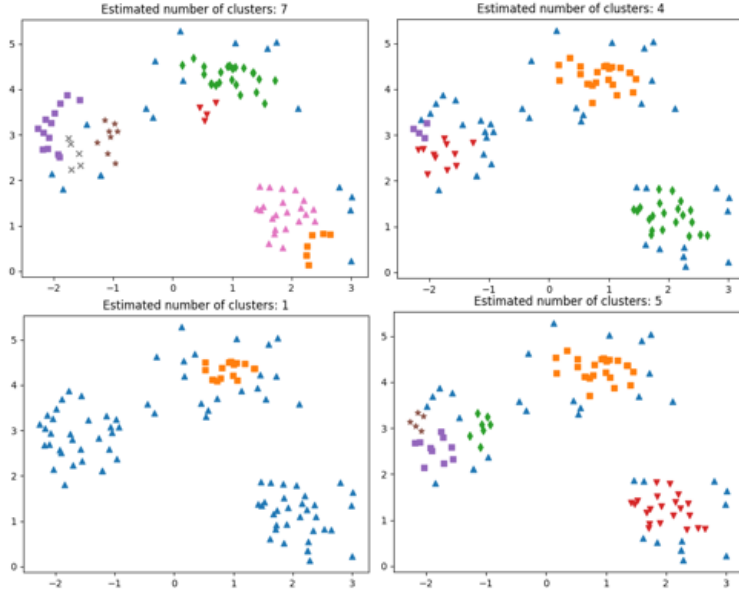
و

$$b(x) = \min \left(\frac{1}{n_l} \sum_{x_l \in C_l} d(x, x_l) \right)$$

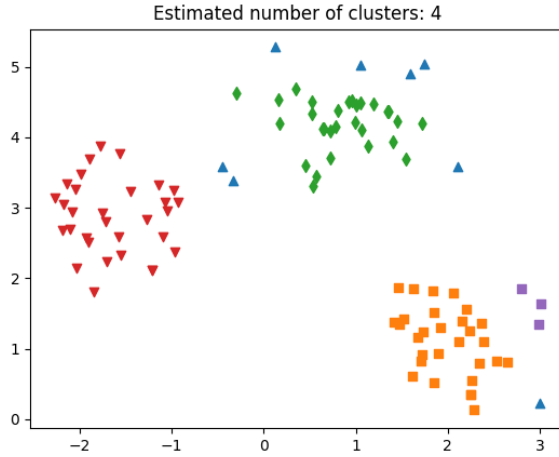
$a(x)$ هو عبارة عن متوسط المسافات الإقليدية بين كل نقطة (كائن) ونقاط العنقود الأخرى. $b(x)$ هو عبارة عن أصغر متوسط للمسافات الإقليدية بين كل نقطة (كائن) ونقاط العناقيد الأخرى.

2.7 مناقشة تنفيذ الخوارزمية المعدلة مع خوارزمية الـ DBSCAN:

لقد قمنا بكتابة الكود البرمجي لخوارزمية الـ DBSCAN الأصلية والمعدلة، وذلك باستخدام لغة البرمجة Python. قمنا بتطبيق الخوارزمية الأصلية والخوارزمية المعدلة على أربع مجموعات بيانات (blobs, moon, iris, digits) مستوردة من مكتبة الـ sklearn (من أشهر مكتبات البايتون المختصة بعلم البيانات وتعليم الآلة)، حيث تم تجربة الخوارزميتين عدة مرات على نفس مجموعة البيانات (blobs)، لنرى نتائج التنفيذ للخوارزميتين في كل مرة. يوضح الشكل (7) نتيجة تطبيق خوارزمية الـ DBSCAN الأصلية للمجموعة السابقة عدة مرات على الحاسب، ويوضح الشكل (8) نتيجة تطبيق الخوارزمية المعدلة للمجموعة السابقة عدة مرات أيضاً على الحاسب.



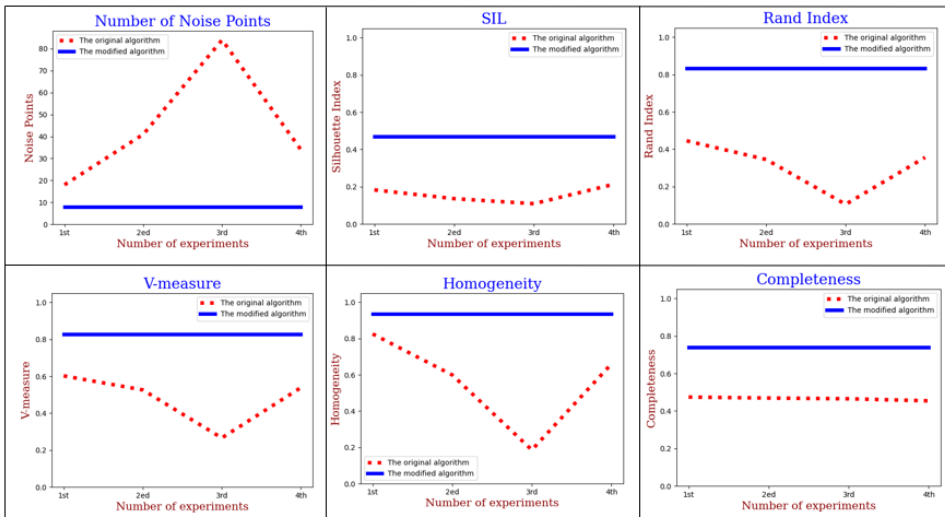
الشكل (7): يوضح نتيجة تطبيق الخوارزمية الاصلية على الحاسب.



الشكل (8): يوضح نتيجة تطبيق الخوارزمية المعدلة على الحاسب.

نلاحظ انه وبسبب الاختيار العشوائي لنصف القطر Eps والكثافة MinPts من قبل المستخدم، فإن الخوارزمية الاصلية تقوم بتجميع البيانات بشكل مختلف في كل مرة، وينتج

عن هذه الاختيارات العشوائية نتائج مختلفة لعدد المجموعات وعدد نقاط الضجيج والمعايير (V-measure, Rand Index, Silhouette, Completeness, Homogeneity) في كل مرة نطبق فيها الخوارزمية الاصلية، اما الخوارزمية المعدلة فتعطينا نتائج ثابتة لتجميع البيانات ونتائج أفضل في كل مرة ننفذ فيها الخوارزمية. يوضح الشكل (9) المخطط البياني لعدد نقاط الضجيج، والمعايير (V-measure, Rand Index, Silhouette, Completeness, Homogeneity) وذلك بعد تطبيق الخوارزمتين عدة مرات على مجموعة البيانات (blobs).



الشكل (9): يوضح نتائج المعايير المختلفة بعد تطبيق الخوارزمتين عدة مرات.

نقوم بتطبيق الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة على مجموعات مختلفة من النقاط، حيث تم اختيار هذه المجموعات بحيث تظهر لدينا نتائج مختلفة، والنتائج تظهر في الجدول (1).

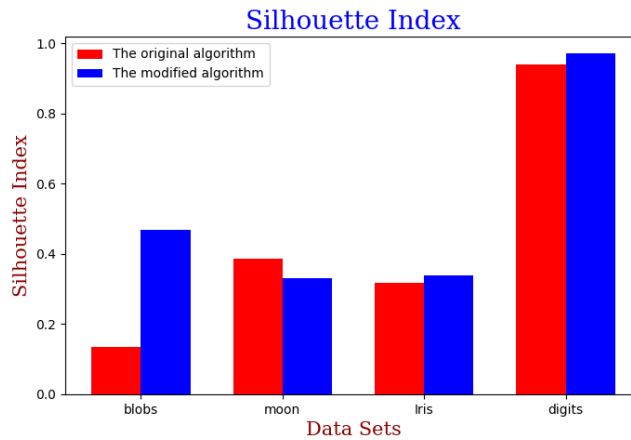
تحسين خوارزمية التجميع الـ DBSCAN بالاعتماد على الـ Eps والـ MinPts

مجموعة البيانات \ مقاييس التقييم		blobs	moon	Iris	digits
Silhouette	الخوارزمية الاصلية	0.136	0.386	0.319	0.941
	الخوارزمية المعدلة	0.469	0.331	0.338	0.971
Rand Index	الخوارزمية الاصلية	0.345	0.204	0.484	0.01
	الخوارزمية المعدلة	0.834	1.00	0.495	0.01
V-measure	الخوارزمية الاصلية	0.526	0.428	0.566	0.086
	الخوارزمية المعدلة	0.826	1.00	0.604	0.086
Homogeneity	الخوارزمية الاصلية	0.599	0.944	0.543	0.053
	الخوارزمية المعدلة	0.934	1.00	0.568	0.054
Completeness	الخوارزمية الاصلية	0.469	0.277	0.592	0.232
	الخوارزمية المعدلة	0.739	1.00	0.646	0.216
Noise Points	الخوارزمية الاصلية	41	14	12	138
	الخوارزمية المعدلة	8	0	9	71
Number of clusters	الخوارزمية الاصلية	4	11	3	2
	الخوارزمية المعدلة	4	2	3	3

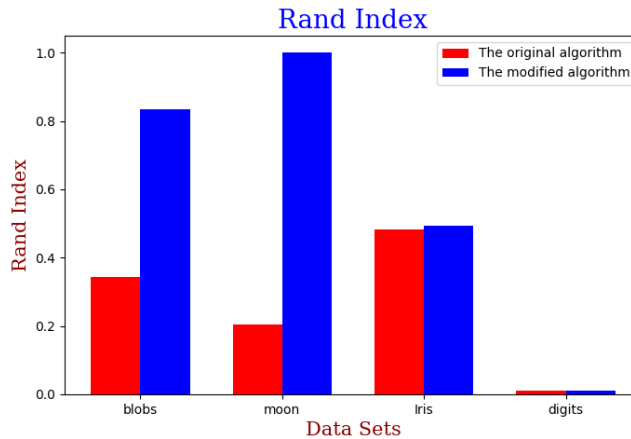
الجدول (1): نتيجة تطبيق الخوارزمية الاصلية والمعدلة مع بيانات مختلفة.

يوضح الشكل (10) المخطط البياني لمعيار الـ Silhouette في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة، والشكل (11) يوضح المخطط البياني لمعيار الـ Rand Index ، والشكل (12) يوضح المخطط البياني لمعيار الـ V-measure ، كما يوضح الشكل (13)

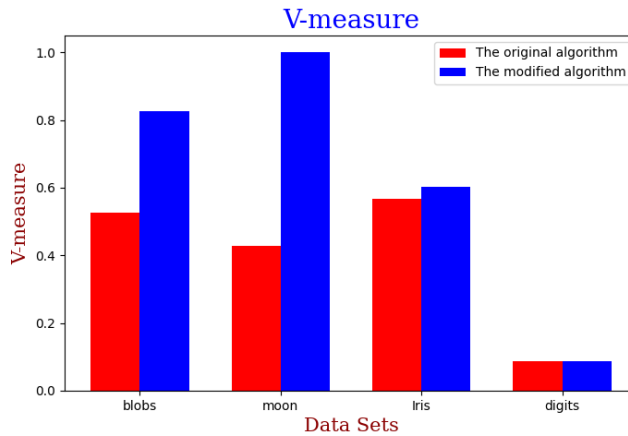
المخطط البياني لمعيار Homogeneity ، والشكل (14) يوضح المخطط البياني لمعيار Completeness ، والشكل (15) يوضح المخطط البياني لعدد نقاط الضجيج في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



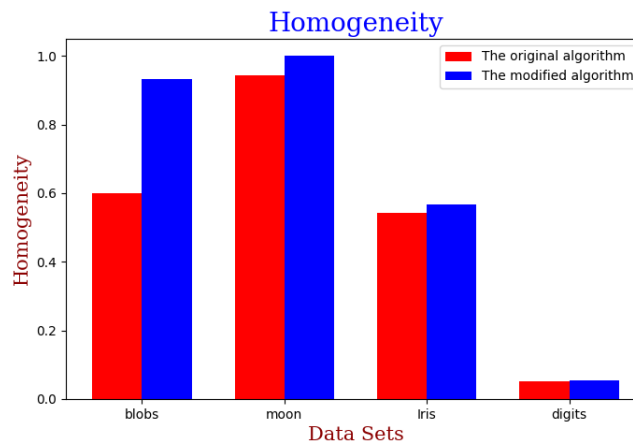
الشكل (10): المخطط البياني لمعيار Silhouette في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



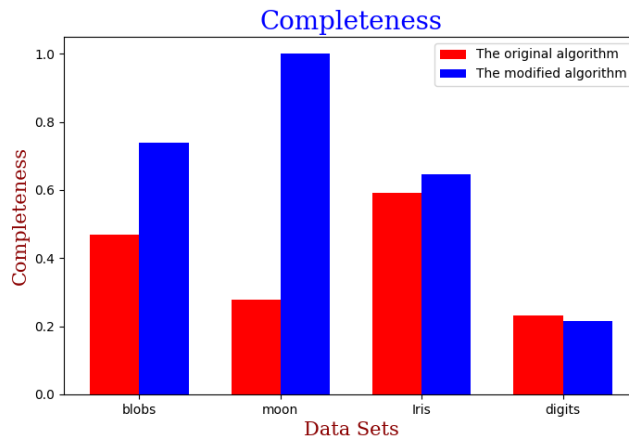
الشكل (11): المخطط البياني لمعيار Rand Index في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



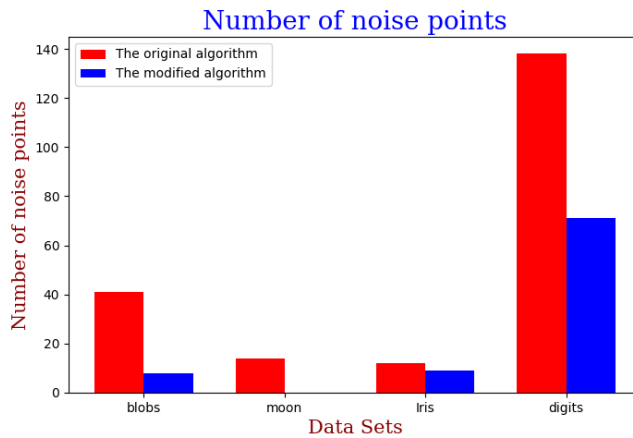
الشكل (12): المخطط البياني لمعيار الـ V-measure في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



الشكل (13): المخطط البياني لمعيار الـ Homogeneity في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



الشكل (14): المخطط البياني لمعيار Completeness في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.



الشكل (15): المخطط البياني لعدد نقاط الضجيج في الخوارزمية الاصلية والخوارزمية المعدلة.

مما سبق نلاحظ أن خوارزمتنا المعدلة والتي تحدد نصف القطر (Eps) والكثافة (MinPts) بشكل آلي، تزيد من دقة التجميع وتقلل نسبة الضجيج (noise)، حيث أننا استخدمنا عدة معايير لتقييم جودة عملية التجميع في خوارزمتنا المعدلة، كما استخدمنا المعيارين Homogeneity و Completeness لتقييم مدى تجانس وتكامل المجموعات التي تمت تجميعها.

٨. أهم النتائج التي تم الوصول إليها:

قدمنا في هذا البحث تعديلاً لخوارزمية الـ DBSCAN، حيث قمنا باقتراح خوارزمية معدلة قادرة على العمل بشكل آلي دون أي تدخل من المستخدم، حيث تعتمد الخوارزمية المعدلة على إيجاد قيمة مناسبة للثابت Eps (نصف قطر الجوار)، وللثابت MinPts (الكثافة) ألياً بدلاً من إدخالها من قبل المستخدم.

وضحنا أيضاً فعالية الخوارزمية المعدلة من خلال تطبيقها على مجموعات مختلفة من البيانات، حيث استخدمنا عدة معايير لتقييم جودة عملية التجميع، وتمكننا من تقليل عدد نقاط الضجيج وبذلك تصبح الخوارزمية أفضل في التجميع، وتمكننا أيضاً من زيادة دقة التجميع في خوارزمية الـ DBSCAN المعدلة.

٩. التوصيات:

بالإمكان العمل مستقبلاً لتعميم خوارزمتنا المعدلة على قواعد بيانات ضخمة جداً (Big Data) والاستفادة من هذا التعديل. دمج الخوارزمية المعدلة مع تقنيات التعلم غير الخاضع للإشراف لتحسين نتائج التجميع في البيانات المعقدة والمتعددة الأبعاد.

المراجع

1. Han. J, & Kamber. M, 2006- Data Mining: Concepts and Techniques (2nd ed.). New Delhi: Morgan Kaufmann Publishers.
2. Li. S, 2020- An Improved DBSCAN Algorithm Based on the Neighbor Similarity and Fast Nearest Neighbor Query. Department of IT Development and Management, Huaqiao University, Xiamen, 361021 , China. February 2020, IEEE Access PP(99):1-1.
3. Wu. Y, Guo. J, & Zhang. X, 2007- A linear dbscan algorithm based on lsh. In 2007 International Conference on Machine Learning and Cybernetics, 2007, pp. 2608-2614.
4. Mahran. S, & Mahar. K, 2008- Using grid for accelerating density-based clustering. in 2008 8th IEEE International Conference on Computer and Information Technology, 2008, pp. 35-40.
5. Raut. A, 2017- A Hybrid Framework using Fuzzy if-then rules for DBSCAN Algorithm. Department of Computer Science & Engineering, Amravati. India. pp. 933-942.
6. Ram. A, Jalal.S, Jalal. A, & Kumar. M, 2010- A density based algorithm for discovering density varied clusters in large spatial databases. Int. J. of Computer Applications 3.6 (2010): 1-4.
7. Luo. T, Zheng. X, Xu. G, Fu. K, & Ren. W, 2017- An Improved DBSCAN Algorithm to Detect Stops in Individual Trajectories. Int. J. Geo-Inf. 2017, 6, 63.
8. Lal. S, & Singh. V, 2022- Techniques to Enhance the Performance of DBSCAN Clustering Algorithm in Data Mining. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology. Volume 10 Issue V May 2022.

9. Bin. Mu, Meng. D, & Shijin. Y, 2019- DBSCAN-KNN-GA: a multi Density-Level Parameter-Free clustering algorithm. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 715 (2020) 012023.
10. Li. Y, Yang. Z, Jiao. SH, & Li. Y, 2022- Partition KMNN-DBSCAN Algorithm and Its Application in Extraction of Rail Damage Data. Hindawi Mathematical Problems in Engineering Volume 2022, Article ID 4699573.
11. Tran. T, Drab. K, & Daszykowski. M, 2013- Revised DBSCAN Algorithm to Cluster Data with Dense Adjacent Clusters. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 120 (2013) 92–96.
12. Ester. M, Kriegel. P, Sander. J, & Xu. X, 1996- A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. In Proceedings of the Second International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (pp. 226-231).
13. Shinde. H, & Sankhe. A, 2017- Comparison of Enhanced DBSCAN Algorithms: A Review. International Journal of Engineering Research & Technology. Volume 5, Issue 01.
14. Jain. D, Singh. M, & Sharma. A, 2017- Design and Implementation of DBSCAN Algorithm for Generating Clusters in Dense Region of Complex Datasets. International Journal Of Research In Electronics And Computer Engineering. VOL. 5 ISSUE 4.
15. Wang. J, & Liu. D, 2011- A Modified Mountain Clustering Algorithm based on Hill Valley Function. Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, China, JOURNAL OF NETWORKS, VOL. 6, NO. 6, JUNE 2011.
16. BORA. D, & Gupta. A, 2014- A Comparative Study Between Fuzzy Clustering Algorithm and Hard Clustering Algorithm. International Journal of Computer Trends and Technology, India.
17. Starczewski. A, & Krzyżak. A, 2016- A Modification of the Silhouette Index for the Improvement of Cluster Validity Assessment. Springer International Publishing Switzerland.

اصطناع بولي اتيلين – بيريدين -٤,٣- ثنائي كربوكسيل انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

الملخص

تم اصطناع البولي استر انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل و الإيتلين غليكول، وذلك عند درجة الحرارة 120°C باستخدام حفازات مختلفة (حمض الكبريت-أكسيد المغنيزيوم)، حيث تم تتبع سير التفاعل من خلال تتبع الرقم الحمضي خلال أزمنة متتالية ، ومن خلالها حسب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني كما حُدثت درجة البلمرة، حيث تم الحصول على أعلى وزن جزيئي بوجود أكسيد المغنيزيوم. تم توصيف البوليمير الناتج باستخدام مطيافية ما تحت الأحمر، ودُرست بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمير المحضر مثل درجة الحموضة والناقلية حيث تمتع البوليمير الناتج بوجود أكسيد المغنيزيوم بناقلية منخفضة، كما أُجري المسح الحراري التفاضلي فكان البوليمير الناتج من حمض الكبريت غير متبلور في حين البوليمير الناتج من أكسيد المغنيزيوم يملك مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة.

الكلمات المفتاحية: ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل ، إيتيلين غليكول، أكسيد المغنيزيوم، الوزن الجزيئي، المسح الحراري التفاضلي.

Synthesis of polyester from 3,4-pyridine dicarboxylic acid and ethylene glycol and studying some of its properties

Abstract

Polyester was synthesized from pyridine 3,4- dicarboxylic acid and ethylene glycol at 120°C temperature using various catalysts (sulfuric acid –magnesium oxide). The reaction was monitored by the acid value through different times. Then Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated. The highest molecular weight was obtained with magnesium oxide. The polymer was characterized using infrared spectrometry, some physical properties of the polymer such as pH and Electrical conductivity were studied. The polymer which prepared with magnesium oxide had low conductivity, also differential scanning calorimetry was carried out, polymer was prepared by sulfuric acid was amorphous, while polymer which prepared by magnesium oxide had crystallized and amorphous areas.

Key Words: 3,4-pyridine dicarboxylic acid, ethylene glycol, magnesium oxide, Molecular Weight, differential thermal scanning.

١. المقدمة (Introduction) :

مع زيادة الاهتمام بالبيئة أصبح من الضروري إيجاد طريقة لإنتاج بوليمرات مستدامة صديقة للبيئة ذات خواص مطلوبة للكثير من التطبيقات ومن أهمها البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي مثل البولي استرات [١]، والتي طورت لتصبح واحدة من أكثر أنظمة البوليمرات الحرارية المستخدمة في صناعة البلاستيك المقوى والألياف بسبب خصائصها الميكانيكية الجيدة [٢]، و تكلفتها المنخفضة [٣]، ومقاومتها الجيدة للتآكل [٤] ، كما أنها تتمتع بمتانة عالية وتشوه منخفض [٥]. حُضرت العديد من البولي أسترات بالأسطرة التبادلية بين مركبات ثنائية الإستر مع الديولات من خلال الصهر عند درجات حرارة مرتفعة فوق 200°C [٦]، لذا حاول العديد من الباحثين تحضير البولي إسترات ضمن شروط معتدلة من خلال استخدام مونوميرات ثنائية الحموض الكربوكسيلية حيث تم تنشيطها إلى ثنائي كلوريد الحمض ومفاعلتها مع الديولات ولكنها لم تعطي نتائج مرضية بسبب النكليوفيلية الضعيفة للهيدروكسيل [٧]، كما استخدمت الأسطرة المباشرة لتحضير البولي أستر من خلال تكاثف المركبات ثنائية الحموض الكربوكسيلية مع الديولات ضمن شروط معتدلة بوجود حفازات مختلفة ، حيث تم الحصول على أعلى وزن جزيئي للبولي أستر من خلال أسطرة البيس فينول مع مزيج من حمض ايزوفتاليك وحمض تيري فتاليك أسيد عند درجة حرارة 80°C بوجود كلوريد الثيونيل [٨]، كما تم اصطناع بولي استرات اليفاتية و عطرية باستخدام ٦،٢-حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل مع بولي إيثيلين غليكول ٤٠٠ بوجود كلوريد البيكريل و البيريدين تحت ظروف معتدلة (درجة حرارة و ضغط جوي) [٩] لكن أبدت البولي أسترات العطرية الناتجة من تكاثف ببس فينول ٥،٢ - ثنائي كربوكسيل أساسها ٢،٦ حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل مع خمس ديولات مختلفة و تم تعقيد الناتج مع النحاس و الفضة و الاستفادة منه كمادة مقاومة للأغشية الحيوية [١٠]، كما استخدم 2-5 حمض فوران ثنائي الكربوكسيل مع الايتيلين غليكول بوجود ايزوبروبوكسيد التيتانيوم $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ حيث تم الحصول على بوليميرات متجانسة بوزن جزيئي عالي وثباتية حرارية مرتفعة [١١] .

2. هدف البحث وأهميته (Research Aim and Importance):

يهدف هذا البحث إلى اصطناع بولي أستر من خلال تكثيف ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول بوجود حفازات مختلفة (حمض الكبريت-أوكسيد المغنيزيوم) ومحلات مختلفة من أجل إيجاد الشروط المناسبة للتفاعل والحصول على بوليمير ذو وزن جزيئي عالٍ وثباتية حرارية عالية.

٣. القسم التجريبي :

1-3. الأجهزة والأدوات المستخدمة :

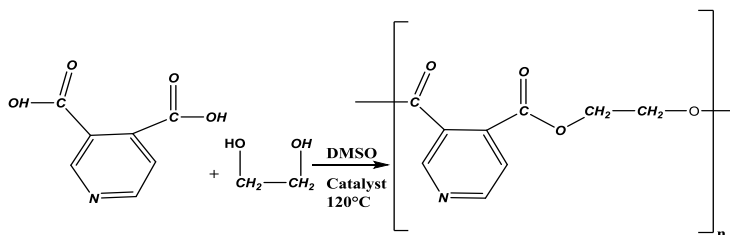
- ١- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- ٢- ميزان حرارة لمراقبة درجة حرارة التفاعل.
- ٣- سخّانة مزودة بمحرك مغناطيسي.
- ٤- فرن تجفيف كهربائي.
- ٥- مضخة مائية موصولة بمكثف عكوس.
- ٦- اسطوانة ازوت موصولة بانبوب مباشرة إلى الحوالة
- ٧- جهاز طيف الأشعة ما تحت الأحمر نموذج (IR Affinity-1S) من شركة (SHIMADZU) اليابانية.
- ٨- جهاز قياس pH من شركة Sartorius.
- ٩- جهاز قياس الناقلية الكهربائية نموذج (cond 7110) من شركة InoLab.
- ١٠- جهاز المسح الحراري التفاضلي -مخبر الهندسة البيئية -كلية الهندسة المدنية جامعة البعث.
- ١١- ورق ترشيح من شركة (Macherey-Nagel / Germany) ذو مسامات (110 mm) ، (Syringe Filter) بمسام تساوي (0.45 µm).
- ١٢- زجاجيات مختلفة (قمع فصل- حوالة ثلاثية المأخذ سعة 250mL - أرلينة- سحاحة- بيشر)

- ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل من شركة Merck نقاوة ٩٩% .
- الإيثيلين غليكول Carlo Erba نقاوة ٩٩%.
- دي ميتيل سلفوكسيد من شركة LOBA نقاوة ٩٩%
- دي إيثيل الإيتر من شركة LOBA نقاوة ٩٩%
- محلول حمض الكبريت المحضر مخبريا بتركيز N ٠,١ من العبوة الاساسية شركة ألفا نقاوة ٩٨%
- أوكسيد المغنيزيوم MgO من إنتاج شركة Merck.

4. القسم العملي :

1-4. اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت:

يوضع في حوزة ثلاثية الفتحات موصولة بمبرد عكوس و بمضخة أزوت و منظم حراري (٠.1mol) من الحمض و يضاف المذيب تدريجياً مع رفع درجة الحرارة حتى الوصول إلى الدرجة 120°C والانحلال التام للحمض، ثم يتم إضافة الحفاز بتركيز 10% وزناً من الحمض، ثم يضاف (٠.1mol) من الإيثيلين غليكول بشكل تدريجي و يتم سحب الماء بدفعه مع فقاعات الازوت وتجميعه في المكان المخصص وذلك لضمان سير التفاعل في الاتجاه المباشر نحو (تشكل البولي استر) ، تُسحب عينات من مزيج التفاعل خلال أزمنة متتالية وذلك لتحديد الرقم الحمضي، بعد انتهاء التفاعل يتم التخلص من المذيب بالتبخير و الحصول على البوليمير على شكل بودرة لونها اصفر تتم تنقيتها بغسلها باستخدام دي إيثيل ايتير للتخلص من فائض الإيثيلين غليكول و تم التفاعل وفق المعادلة الآتية:



2-4. حساب الرقم الحمضي:

تمّ حساب قيمة الرّقم الحمضي (A_v) من خلال معايرة القطفات بمحلول من KOH بتركيز (N 0.1) وسُجّل حجم KOH اللازم لظهور اللون الوردي في العينة وطبق القانون الآتي: [١٢]

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.056)(1000)}{W}$$

حيث أن:

A_v : العدد الحمضي مقدراً mg KOH/g polymer

V_2 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدراً بـ (ml)

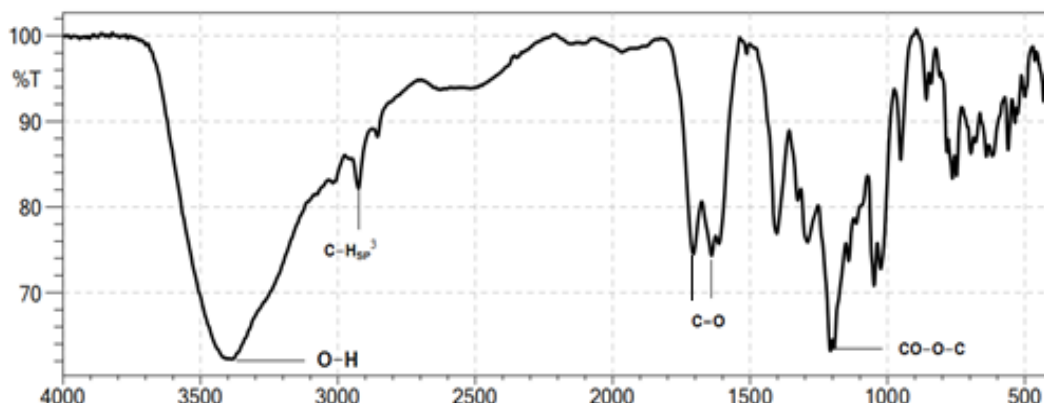
V_1 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً بـ (ml)

W : وزن العينة المأخوذة مقدراً بـ (gr)

٥. النتائج والمناقشة:

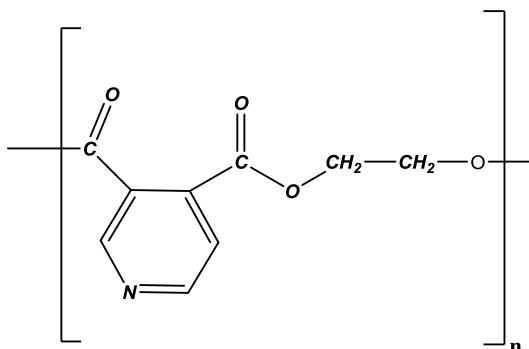
أولاً: توصيف البولي استر بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يوضح الشكل (1) طيف ما تحت المركب للبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلات المحضر. ويبين الجدول 1 أهم قيم عصابات الامتصاص للبوليمير المتشكل.



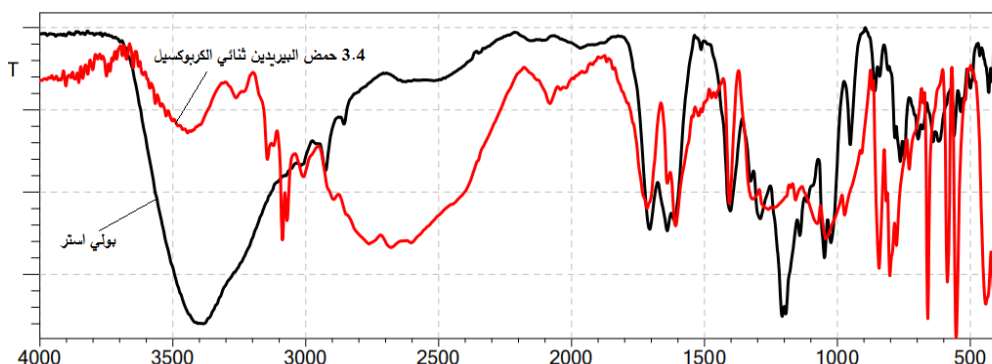
الشكل ١: طيف الأشعة تحت الحمراء بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلات

جدول ١: أهم قيم الامتصاصات في مطيافية ماتحت الأحمر بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلات



المجموعة الوظيفية	O-H Stretch	C-H SP ³	C=O Stretch	CO-O-C Stretch
الامتصاصات الموافق Cm^{-1}	٣٤٠٦	٢٨٩٥	١٧٠٥	١٢٠٧

يبين الشكل 2 طيف ماتحت الأحمر بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل مع حمض ٣,٤ بيريدين ثنائي الكربوكسيل نلاحظ انزياح عصابة الإمتصاص العائدة لمجموعة الكربونيل في بولي استر نحو الأعداد الموجية الأقل 1705cm^{-1} مقارنةً مع الحمض 1730cm^{-1} وظهور عصابة الإمتصاص عند 1250cm^{-1} عائدة لمجموعة الاستر (-CO-O-C-) العريضة من الأعلى الموجودة في البولي استر.



الشكل ٢: طيف تحت الأحمر لكل من 3.4 حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل و بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل

ثانياً: تعيين الوزن الجزيئي العددي والوزني بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل:

بدايةً حُسبت قيم درجة التحول انطلاقاً من قيم العدد الحمضي خلال أزمنة متتالية حتى ملاحظة ثبات قيمة العدد الحمضي وفق العلاقة [١٣]:

$$P = \frac{A_{v0} - A_v}{A_{v0}} \times 100$$

حيث أن:

A_{v0} العدد الحمضي قبل إجراء التفاعل عند اللحظة t_0

A_v : العدد الحمضي عند اللحظة t

ومنه تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي وفق العلاقة:

$$M_n = X_n \times M_0 = \frac{M_0}{(1-p)}$$

حيث أن:

P: درجة التحول.

M₀: الوزن الجزيئي للمونومر.

وحُسب معدل الوزن الجزيئي الوزني وفق العلاقة [13]:

$$M_w = x_w \times M_0 = \frac{(1+p)}{(1-p)} \times M_0$$

وحُسبت درجة البلمرة من العلاقة:

$$x_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{1}{(1-p)}$$

وُجمعت النتائج في الجدول 2 للبولي إستر المتشكل بوجود أكسيد المغنيزيوم، والجدول 3 النتائج للبولي إستر المتشكل بوجود حمض الكبريت.

جدول ٢: قيم العدد الحمضي و درجة التحول و معدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني و درجة البلمرة مع الزمن للبوليمر المحضر باستخدام حفاز أكسيد المغنيزيوم

<i>T (h)</i>	<i>A_v</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>p</i>	<i>n</i>
0	560	229.16	229.16	.	1
٢	٤٠٠	٣٢٠,٨٢	٤١٢,٤٨	٠,٢٨٥٧١	١,٣٩٩
٣	٣٤١,٤٦	٣٧٥,٨٢	٥٢٢,٤٩	٠,٣٩٠٢٥	١,٦٤٠٠
4	276	464.95	700.75	0.50714	2.028
4:30	243.47	527.08	825.00	0.56523	2.300
5	211.24	607.49	985.83	0.62278	2.650
5:30	178.62	718.43	1207.71	0.68103	3.1350
6	143.71	892.97	1556.79	0.743375	3.896

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيلت انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيثيلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

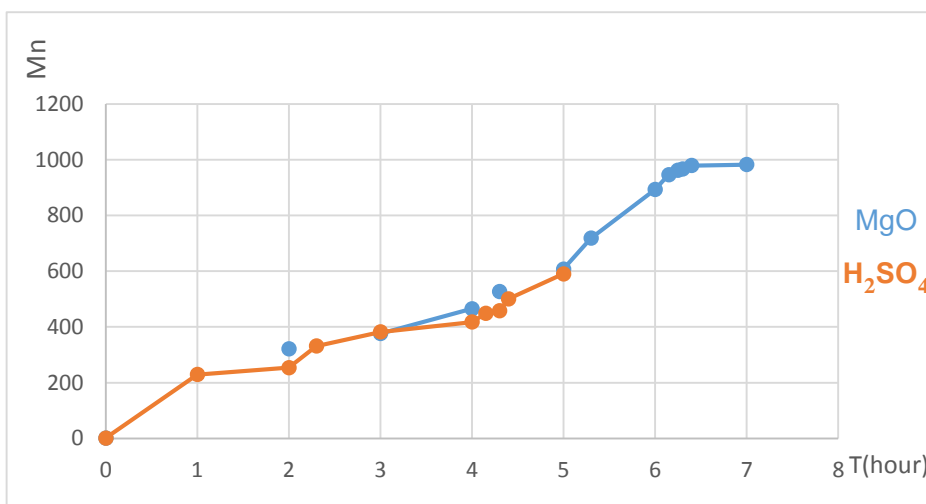
6:15	135.59	946.43	1663.70	0.75787	4.129
6:25	133.33	962.49	1695.82	0.761910	4.200
6:30	١٣٢,٧٨	٩٦٦,٤٧	١٧٠٣,٧٨	0.76289	٤,٢١٧
٦:٤٠	١٣١,٠٨	978.89	١٧٢٨,٦٣	0.7659	4.2710
٧	130.66	982.61	1736.06	0.766785	4.2859

جدول ٣ : قيم درجة التحول و معدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني و درجة البلمرة مع الزمن للبوليمر المحضر باستخدام حفاز حمض الكبريت

$T(h)$	A_v	M_n	M_w	p	n
0	625	229.16	229.16	0	1
١	٥٦٣,٩٠	٢٥٣,٩٩	٢٨٧,٨٢	٠,٠٩٧٧٦	١,١٠٨
2	432	331.53	433.91	0.3088	1.446
2:30	375.11	381.80	534.45	0.3998	1.666
3	343.22	417.26	605.36	0.4508	1.820
3:30	319.56	448.19	667.22	0.4887	1.955
4	313.15	457.36	685.57	0.49896	1.995
4:15	286.22	500.4	771.53	0.5420	2.1836
4:30	242.66	590.16	951.16	0.6117	2.5753
4:40	241.97	591.83	954.51	0.6128	2.582
٥	٢٤١,٥٥	592.91	٩٥٦,٦٦	٠,٦١٣٥	2.587

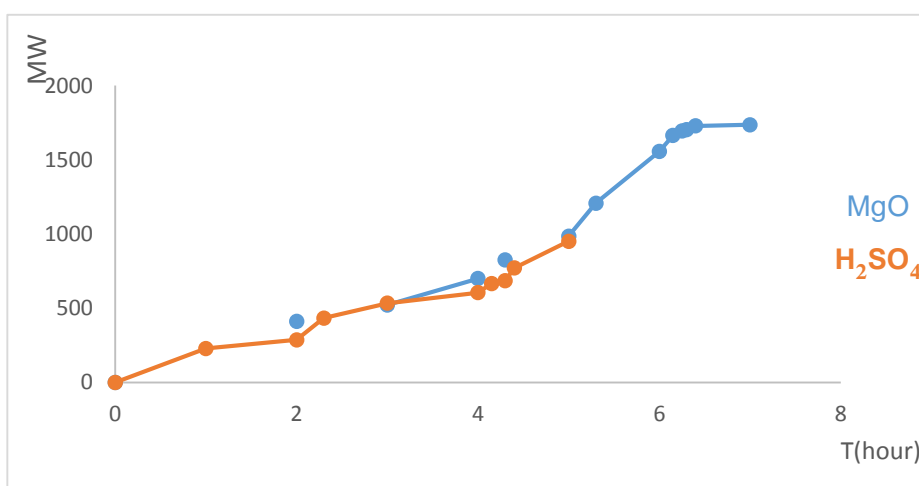
وبمقارنة النتائج في الجدولين 2 و3 نجد أنه حصلنا على أعلى نسبة تحول وصلت إلى 76% بعد 7 سبع ساعات بوجود أوكسيد المغنيزيوم مع درجة بلمرة ووزن جزيئي عددي ووزني أعلى، في حين أظهرت النتائج أن استخدام حمض الكبريت وصل التفاعل إلى حالة التوازن بعد خمس ساعات مع نسبة تحول 61% ودرجة بلمرة ووزن جزيئي وزني وعددي أقل منه في حال استخدام أوكسيد المغنيزيوم وهذا يُعزى إلى الآلية التي يعمل بها أوكسيد المغنيزيوم كحفاز ودوره في تقطيب الرابطة.

رُسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أن القيم متقاربة بالنسبة للحفازين المستخدمين خلال خمس ساعات، فعند استخدام حمض الكبريت كحفاز لوحظ ثبات قيم التحول بعد أربع ساعات، إلا أن أوكسيد المغنيزيوم أبدى كفاءة عالية في الحصول على درجة بلمرة ومعدل وزن جزيئي أعلى خلال زمن أكبر ولوحظ ثبات القيم بعد ست ساعات تقريباً وهذا ما توضحه الأشكال 3,4,5.

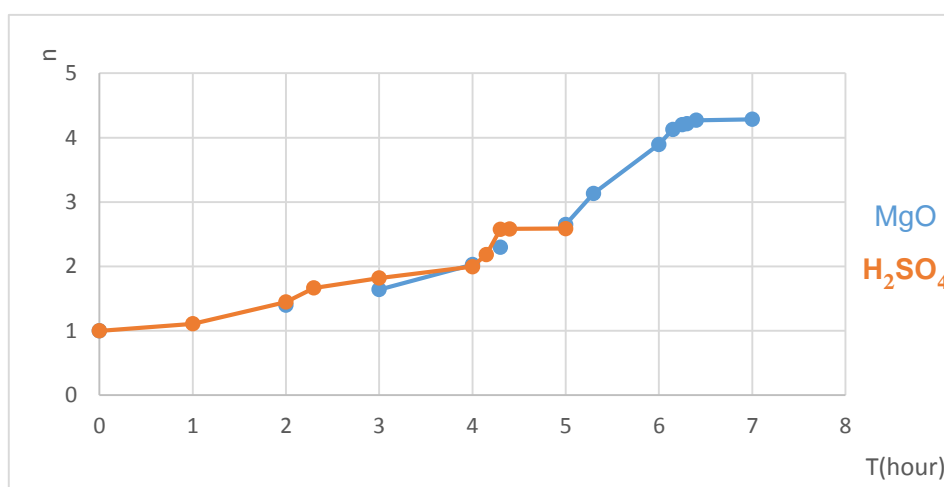


الشكل ٣: تحولات قيم معدل الوزن الجزيئي العددي مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل انطلاقاً من ٤,٣- حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيثيلين غليكول ودراسة بعض خصائصه



الشكل ٥: تحولات قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل



الشكل ٤: تحولات قيم معدل درجة البلمرة مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل

ثالثاً: قياس بعض الخصائص الفيزيائية لبولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل:

قيست درجة الحموضة والناقلية الكهربائية لبولي إيثيلين ٣,٤ بيريدين كربوكسيلات المحضر بوجود حمض الكبريت والمحضر بوجود أكسيد المغنيزيوم، أظهرت النتائج

أن البولييمير المحضر بوجود حمض الكبريت تمتع بدرجة حموضة مرتفعة وناقلية أعلى ويُعزى ذلك إلى طبيعة الحفاز، حيث يلعب أكسيد المغنيزيوم دور مادة مألئة ضمن البولييمير الأمر الذي يؤدي إلى إعاقة حركة الشوارد وانخفاض قيمة الناقلية وهذا ما يوضحه الجدول 4.

جدول ٤ : قيم درجة الحموضة والناقلية الكهربائية لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

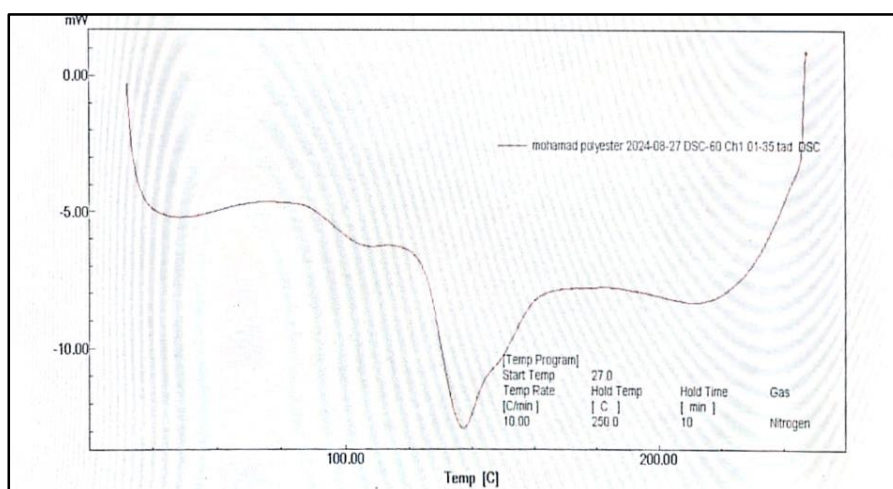
الناقلية الكهربائية ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	درجة الحموضة	البوليمر المحضر باستخدام حفاز:
237	٣,٧	أكسيد المغنيزيوم
١٢٢٠	١,٨	حمض الكبريت

رابعاً : المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت:

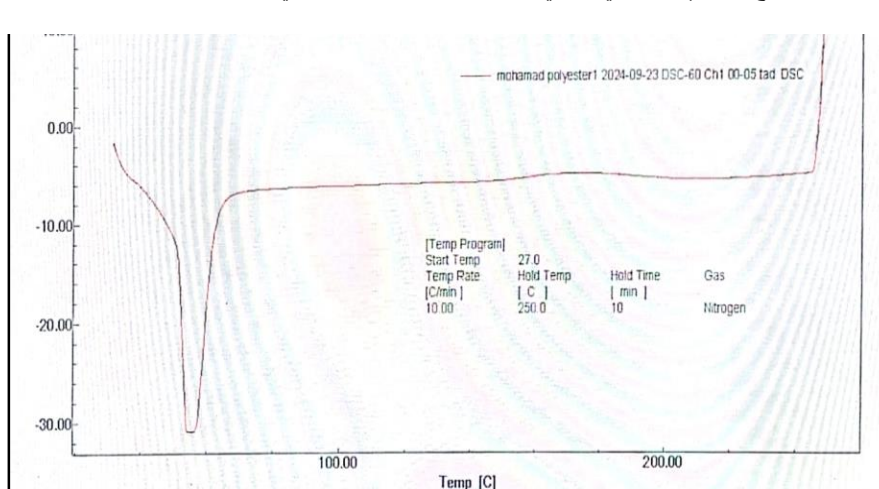
سُجل منحنى المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت وذلك بتطبيق مجال درجات حرارة $[20-250^{\circ}\text{C}]$ خلال عشر دقائق في جو خامل من الآزوت، وذلك لقياس المحتوى الحراري الممتص أو المنبعث من العينة خلال التحولات الطورية. فمن أجل البولييمير المحضر باستخدام أكسيد المغنيزيوم كحفاز لوحظ قمة ماصة للحرارة عند القيمة 115°C عائدة لحالة الانتقال الزجاجي T_g وهي عائدة لتحول البولييمير من الحالة الصلبة إلى الحالة المرنة، ووجود قمة حادة ماصة للحرارة عند القيمة 145°C تدل على درجة انصهار البولييمير وتحوله من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. وهذا ما يوضحه الشكل رقم 6. في حين أظهر المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت انطلاقا من ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

المحضر باستخدام حمض الكبريت قمة وحيدة ماصة للحرارة عند درجة الحرارة 57°C وهي عائدة لحالة الانتقال الزجاجي وهذا ما يوضحه الشكل رقم 7. وبالمقارنة بين المنحنيين نجد أن البولي إستر المحضر بوجود أكسيد المغنيزيوم يحتوي على مناطق غير متبلورة لظهور قمة الانتقال الزجاجي ومناطق متبلورة وذلك لوجود قمة الانصهار، في حين البولي إستر المحضر بوجود حمض الكبريت هو عبارة عن بوليمير غير متبلور ولا يحوي مناطق متبلورة لعدم وجود قمة لدرجة الانصهار.



الشكل ٦: المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت المحضر بحفاز أكسيد المغنيزيوم



الشكل ٧: المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت المحضر بحفاز حمض الكبريت

١. تم اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت باستخدام حفازات متجانسة وغير متجانسة.
٢. البوليمر المحضر باستخدام حفاز أوكسيد المغنيزيوم أعطى وزن جزيئي عددي ووزني ودرجة بلمرة أعلى من البوليمر المحضر باستخدام حفاز حمض الكبريت.
٣. أبدى البوليمير المحضر بوجود أوكسيد المغنيزيوم ناقليية كهربائية أقل من البوليمير المحضر بوجود حمض الكبريت.
٤. توضح منحنيات المسح الحراري التفاضلي أن البوليمر المحضر بحفاز أوكسيد المغنيزيوم يملك مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة في حين البوليمر المحضر بحفاز حمض الكبريت يملك بنية غير متبلورة فقط.

7.المراجع

- 1- Skrifvars M, Dhakal H, Zhang Z, Gentilcore J, Åkesson D. Study on the mechanical properties of unsaturated polyester sandwich biocomposites composed of uniaxial warp-knitted and non-woven viscose fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019 Jun 1;121:196-206.
- 2- Janković B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. *Chemical Engineering Journal*. 2010 Aug 1;162(1):331-40.
- 3- PROROKOVA, N. P.; KUMEEVA, T. Yu; VAVILOVA, S. Y. Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 219: 115-122.
- 4- PARK, Hyung-seok, et al. Synthesis of elastic biodegradable polyesters of ethylene glycol and butylene glycol from sebacic acid. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8.8: 2911-2918.
- 5 - Gawdzik B, Matynia T, Osypiuk J. Influence of TDI concentration on the properties of unsaturated polyester resins. *Journal of applied polymer science*. 2001 Feb 14;79(7):1201-6.
- 6 -Kibler CJ, Bell A, Smith JG. Polyesters of 1, 4-cyclohexanedimethanol. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964 May;2(5):2115-25.
- 7- Ignatova M, Manolova N, Rashkov I, Sepulchre M, Spassky N. Preparation, properties and complex formation ability of poly (ether-ester) s of poly (ethylene glycol) s and 2, 6- pyridinedicarboxylic acid. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1995 Aug;196(8):2695-708.
- 8- Higashi F, Mashimo T, Takahashi I. Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine.

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1986 Jan;24(1):97-102.

9- Doan NT, Montembault V, Soutif JC. Direct Polyesterification of Pyridine-2, 6-Dicarboxylic Acid and Poly (ethylene glycol) using Picryl Chloride as Condensing Agent. e-Polymers. 2006 Dec 1;6(1):052.

10 - Saleh S, Sweileh B, Taha SO, Mahmoud R, Taha MO. Preparation of polyester-based metal-cross linked polymeric composites as novel materials resistant to bacterial adhesion and biofilm formation. Molecules. 2011 Jan 21;16(1):933-50.

11 -Thiyagarajan S, Meijlink MA, Bourdet A, Vogelzang W, Knoop RJ, Esposito A, Dargent E, Van Es DS, Van Haveren J. Synthesis and thermal properties of bio-based copolyesters from the mixtures of 2, 5- and 2, 4-furandicarboxylic acid with different diols. ACS sustainable chemistry & engineering. 2019 Oct 21;7(22):18505-16.

12- J. M. Marchetti and A. F. Errazu, "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides," Biomass Bioenergy, vol. 32, no. 9, pp. 892–895, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.01.001.

13-Mohammad H, Almahna N, Falah A. Kinetics of reaction of hydrogenated dimer fatty acid C36 with 2, 7 diamino fluorene and determination of thermodynamic constants. Physical Sciences Research International. 2013 Sep 19;1(3):76-88.

